

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES REUTENAUER

INGÉNIEUR CHIMISTE E. C. I. L.

1^{re} THÈSE

L'OXYDATION ET L'INFLAMMATION D'HYDROCARBURES
DE MASSE MOLÉCULAIRE VOISINE DE CELLE DES GASOILS
ET DE MÉLANGES DE CES CARBURES

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
ANALYSE SPECTROCHIMIQUE, CAS PARTICULIER DES SPECTRES DE FLAMME

Soutenues le 1 MARS 1943 1942, devant la Commission d'Examen

Jury. {	MM. L. MEUNIER	} Président.	
	M. MORAND		} Examineurs.
	M. PRETTE		

L'oxydation et l'inflammation d'hydrocarbures
de masse moléculaire voisine de celle des gazoïls
et de mélanges de ces carbures

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES REUTENAUER

INGÉNIEUR CHIMISTE E. C. I. L.



1^{re} THÈSE

L'OXYDATION ET L'INFLAMMATION D'HYDROCARBURES
DE MASSE MOLÉCULAIRE VOISINE DE CELLE DES GASOILS
ET DE MÉLANGES DE CES CARBURES

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ANALYSE SPECTROCHIMIQUE, CAS PARTICULIER DES SPECTRES DE FLAMME

Soutenues le

1942, devant la Commission d'Examen



<i>Jury.</i> {	MM. L. MEUNIER	{	<i>Président.</i>
	M. MORAND		<i>Examineurs.</i>
	M. PRETTE		

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, †, ☉, *Botanique.*

Assesseur

M. CARDOT, *, ☉ I.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, †, ☉ I, †.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, ☉ I.

RIGOLLOT, *, ☉ I.

COUTURIER, *, ☉ I., †.

DULAC, *, ☉ I.

VANEY, *, ☉ I., †.

ROMAN, *, ☉ I.

Professeurs

MM. MEUNIER, O. *, ☉ I., *Chimie industrielle.*

SIRE, *, ☉ I., †, *Mécanique rationnelle et appliquée.*

CARDOT, *, ☉ I., *Physiologie générale.*

LOCQUIN, *, ☉ I., *Chimie générale.*

LONGCHAMBON, *, †, ☉ I., †, *Minéralogie.*

DOUIN, *, †, ☉ I., *Botanique.*

DÉJARDIN, *, ☉ I., *Physique générale.*

SOLLAUD, ☉ I., *Zoologie.*

THIBAUD, ☉ A., *Physique expérimentale.*

LEMARCHANDS, *, ☉ I., *Chimie minérale.*

EYRAUD, ☉ I., *Calcul différentiel et intégral.*

THORAL, ☉ I., *Géologie.*

FROMAGEOT, ☉ I., *Chimie biologique.*

AUMÉRAS, ☉ I., *Chimie physique.*

LÉGAUT, *Mathématiques générales.*

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. DŒUVRE, ☉ I., *Chimie organique.*

PRETTRE, *Chimie minérale.*

KÜHNER, *Botanique.*

M^{me} DUBREIL-JACOTIN, *Mathématiques.*

MM. BERNARD, *Zoologie.*

LAVAL, *Minéralogie.*

Maître de conférences adjoint

M. BONNET, *, ☉ I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

M^{lle} BACHRACH, ☉ I., *Physiologie.*

MM. DUFAY, *Astronomie et Physique supérieure.*

VIRET, ☉ I., *Etude des roches.*

RANSON, *Géométrie supérieure.*

TRONCHET, ☉ A., *Botanique.*

MAYET, *, ☉ I., †, *Anthropologie.*

PELOSSE, ☉ I., *Sériculture.*

COLONGE, ☉ A., *Chimie générale.*

Secrétaire

M. ROUX, ☉ A.



A Monsieur Marcel PRETTRE.

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon.

Hommage de Profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0084

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
Marche en Diésel.....	1
Combustion des hydrocarbures.....	3
Méthodes expérimentales.....	3
Oxydation et inflammation à température élevée.....	4
Oxydation à basse température.....	5
Combustion des mélanges.....	8
Choc et combustion interne.....	9

CHAPITRE PREMIER

But des Recherches et méthodes expérimentales.

But des recherches.....	13
Méthodes expérimentales.....	14
Historique de la méthode.....	14
Description de l'appareil.....	14
Choix des hydrocarbures.....	16

CHAPITRE II

Inflammation des hydrocarbures purs.

Décaline.....	21
Débit 4 l/h.....	21
Débit 2 l/h.....	24
Tétrahydronaphtalène.....	24
α Méthylnaphtalène.....	25
Cétène.....	26
Dipentène.....	29
Dicyclopentadiène.....	31
2-2-4-Triméthylpentane.....	31

CHAPITRE III

Inflammation des mélanges binaires d'hydrocarbures.

Décaline-Tétraline.	33
Cétène-Tétraline.	36
Décaline-Dicyclopentadiène.	38
Cétène-Dicyclopentadiène.	39
Décaline- α -Méthylnaphtalène.	41
Cétène- α -Méthylnaphtalène.	43
Décaline-Isooctane.	45
Cétène-Isooctane.	47
Cétène-Dipentène.	48

CHAPITRE IV

Discussion des résultats expérimentaux.

Températures d'oxydation et inflammabilité.	51
Application de la théorie des chaînes aux domaines de concentration permettant l'inflammation.	52
Inflammabilité au laboratoire et sur moteur.	59
CONCLUSIONS.	64
ANNEXE.	66
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	87

INTRODUCTION

MARCHE EN DIESEL

Le développement du Diésel, dont le champ d'action s'accroît constamment, nécessite une étude de plus en plus approfondie des phénomènes qui régissent la marche d'un tel moteur. En particulier, les sévères conditions de fonctionnement du Diésel rapide, dont les avantages en aéronautique sont incontestables [1], exigent une connaissance très exacte de la construction la plus favorable, et du combustible le mieux approprié à chaque type de moteur.

Le fait essentiel, dans la marche en combustion interne, consiste dans l'injection d'une charge de gasoil, qui s'enflamme après un certain délai. Selon une représentation schématique de BOERLAGE [2], si la période d'induction est faible, le combustible s'enflammera progressivement au fur et à mesure de son introduction dans le cylindre, et la montée en pression s'effectuera graduellement. Si le délai devient important, la réaction démarre lorsqu'un grand nombre de particules d'huile se trouvent dans les mêmes conditions d'auto-inflammation, d'où une forte explosion entraînant une montée en pression brutale ; c'est la cause principale du choc, en Diésel. A titre d'indication sur le temps, KAULIN [3] obtient dans une bombe, sous des conditions semblables à celles existant dans un moteur, des délais variant de 3 à 10 millisecondes, en accord avec les expériences directes d'AUBERT [4].

Suivant PHILIPPOVICH [5], on doit, autant que possible, rechercher un fonctionnement du moteur, à pression constante, c'est-à-dire que, lors de la combustion, il doit régner une pression constante sur un grand angle de manivelle ; un long délai entraîne, au contraire, une brusque élévation de pression au moment de la réaction explosive.

Une période d'induction trop prolongée interdit, d'autre part, une combustion complète avant l'échappement ; d'où formation de fumées et diminution du rendement d'autant plus sensible que le moteur est plus rapide.

En réalité, d'autres facteurs interviennent dans ces phénomènes, par exemple le défaut d'homogénéité du mélange combustible. La répartition de l'huile dans la chambre à combustion est régie à la fois par la construction du moteur et par les propriétés physiques des gasoils (viscosité, volatilité)

(BOERLAGE [6]). De plus, cette homogénéité est facilitée par un assez long délai, qui permet un séjour prolongé de l'huile dans le moteur avant l'inflammation.

Donc, si une période d'induction trop longue entraîne le choc et la formation de fumée, en revanche, un délai exagérément court crée une diminution de puissance, le mélange de l'air et du combustible n'ayant pas eu le temps de s'effectuer convenablement (BOERLAGE [7]).

Pour les conditions de construction du moteur, il est évident qu'une grande cylindrée et un régime lent admettent des délais plus considérables (OSTWALD, JACQUET [8]). Un taux de compression élevé convient aux huiles les moins inflammables, le délai étant, d'après Boerlage, en première approximation inversement proportionnel à la pression. Plus la turbulence est forte, meilleure est la distribution, ce qui permet de diminuer le délai [2]; cependant, on peut craindre, dans ce cas, un dépôt d'huile sur les parois par centrifugation. Enfin, l'introduction d'une faible quantité de combustible avant l'injection principale (injection pilote), réduit considérablement la période séparant l'injection du début de l'inflammation (SCHWARZER [9]).

Le délai d'inflammation peut être influencé par les propriétés physiques et chimiques de l'huile. En utilisant le moteur de CLERGET et DUCHÊNE [10], DUMANOIS [11] montre qu'une partie de la période d'induction est indépendante du combustible utilisé, et correspond au temps d'échauffement de l'huile. Mais la constitution chimique des gasoïls constitue le facteur essentiel régissant le délai d'inflammation.

Différents critères d'inflammation ont été proposés, tels que le taux de compression critique (C. C. R.), c'est-à-dire le taux de compression minimum auquel l'inflammation peut se produire, le moteur étant entraîné électriquement. Actuellement, la méthode généralement admise, est la mesure du nombre de cétène [12]. Ce nombre représente le pourcentage en cétène, $\text{CH}^3(\text{CH}_2)^{13}\text{CH}=\text{CH}_2$, d'un mélange α -méthyl-naphtalène et cétène, possédant le même délai d'inflammation que le combustible à étudier. Les mesures sont faites sur moteur standard du type « C. F. R. Diesel fuel testing unit ». CLERGET [13] établit, entre le délai Δ et le nombre de cétène C, une relation hyperbolique : $C(\Delta - \lambda) = K$, λ et K étant des paramètres définis par les conditions expérimentales. Au reste, le cétène tend à être remplacé par le cétane, hydrocarbure saturé, donc plus stable (WEBER [14]).

Toutes ces méthodes ne sont valables que pour des conditions de marche bien déterminées, une modification du fonctionnement du moteur pouvant entraîner des variations imprévues dans la classification des huiles (GRÉGOR [15]).

De nombreuses recherches ont été entreprises pour relier le comportement des gasoïls, dans les moteurs, à leurs propriétés physiques et chimiques. Il est bien établi que le délai d'inflammation dépend de la structure chimique des huiles : les paraffines et les naphtènes explosant le plus rapidement, tandis que les hydrocarbures à noyaux non saturés, tels que les benzéniques, présentent les plus grandes périodes d'induction [16]. En partant de ce principe, KREULEN [17] admet une formule reliant le nombre de cétène à la constitution générale du

combustible. D'une façon beaucoup plus arbitraire, HEINZE et MARDER [18] attachent une importance primordiale aux constantes physiques des gazoïls; en effet, certaines propriétés telles que la viscosité, le poids spécifique, la densité ou le parachor, permettent de prévoir grossièrement la composition des huiles. Mais l'approximation se révèle trop insuffisante pour qu'on puisse en déduire des résultats intéressants (SCHWEITZER [19]).

Enfin, BOERLAGE [2, 6] recherche une raison de la plus ou moins grande inflammabilité des hydrocarbures, dans leur tendance au craquage et dans leur nombre de Conradson déterminant le carbone résiduel des huiles. Mais, comme le fait remarquer PRETTRE [20], il ne saurait y avoir de rapport entre le cracking, et la réaction dans un moteur où le combustible se trouve mélangé à l'oxygène.

L'échec de ces différentes tentatives montre que l'établissement d'une méthode de mesure au laboratoire nécessite une connaissance beaucoup plus étendue de la cinétique d'oxydation des hydrocarbures. L'inflammabilité d'un gazoïl ne saurait être calculée qu'une fois étudié le comportement de chacun des composés qui le constituent. De plus, lors des réactions de combustion, on doit prévoir une interaction des différents hydrocarbures qui se trouvent en concentration variable dans le combustible; l'inflammation des hydrocarbures les plus oxydables tend à entraîner la combustion des composés plus stables, tandis que la présence de ces derniers peut inhiber l'oxydation des autres constituants. Une étude logique de l'inflammabilité des huiles de Diésel devra donc comporter la recherche de l'aptitude à l'inflammation, des hydrocarbures susceptibles d'entrer dans la composition de tels combustibles, puis des divers mélanges obtenus à partir de ces composés.

COMBUSTION DES HYDROCARBURES

Méthodes expérimentales.

L'étude de la combustion des hydrocarbures doit comporter la recherche des conditions permettant leur inflammation; d'autre part, les mesures de vitesse de la réaction et l'analyse des produits intermédiaires obtenus hors du domaine d'inflammation serviront à préciser les lois régissant la transformation du système initial en produits finaux de l'oxydation.

Les méthodes expérimentales employées actuellement peuvent se diviser en deux groupes :

a) Dans les méthodes dynamiques, le mélange combustible passe dans un tube chauffé à température connue. On peut, soit maintenir la température constante (ESTRADÈRE [21], MAILLARD [22]) pour étudier les produits résiduels, soit chauffer lentement le tube, comme l'ont fait MALLARD et LE CHATELIER [23], jusqu'à l'obtention de l'inflammation.

Dans la méthode du tube concentrique de DIXON [24], encore employée par POPE et DYKSTRA [25], le combustible et l'air n'entrent en contact qu'au centre du tube chaud; un tel procédé élimine l'oxydation préalable mais interdit une connaissance exacte des concentrations.

b) La méthode statique se prête mieux à l'étude de la cinétique de l'oxydation, et permet de mesurer avec précision l'influence d'un facteur déterminé. Dans cette méthode, le mélange gazeux est, en général, introduit dans un récipient à température constante et la réaction suivie en fonction du temps, si possible, grâce aux variations de pression (PRETTRE [26, 27], TOWNEND [28]).

On peut aussi introduire le combustible dans un récipient froid qu'on chauffe à la température désirée, puis recueillir les produits obtenus après un temps déterminé (AMIEL [29]). Un autre procédé consiste à élever la température jusqu'à l'obtention de l'inflammation (QUANQUIN [30]), mais, dans ce cas, WELLARD [31] a montré une influence de la vitesse de chauffe sur les résultats, par suite de l'oxydation préalable.

Oxydation et inflammation à température élevée.

Les hydrocarbures gazeux furent les premiers étudiés. Ces composés présentent, au-dessus de 500°, un domaine d'inflammation précédé, aux températures inférieures, par des phénomènes d'oxydation lente.

La vitesse W de combustion lente varie en fonction du temps t suivant la loi des réactions en chaînes ramifiées (SEMENOFF [32], PRETTRE [33]) :

$$(1) \quad W = Ae^{\varphi t},$$

A étant une constante et φ une fonction des probabilités de ramification et d'interruption de la chaîne à chaque maillon, ainsi que du temps nécessaire au développement de chaque maillon (SADOWNIKOW [34], SEMENOFF [35]).

L'influence des parois et de certaines substances en faible quantité, caractéristique des réactions en chaînes, a été mise en évidence par BONE [36], PEASE [37] et SADOWNIKOW [34].

Lorsque la vitesse W atteint une valeur limite W_k , la réaction devient explosive. Cette vitesse est réalisée au temps τ défini par la relation :

$$(2) \quad W_k = Ae^{\varphi\tau}.$$

τ est donc le retard à l'inflammation, lié à φ par l'expression :

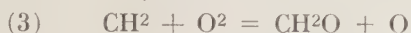
$$(3) \quad \varphi\tau = \text{constante}.$$

Le domaine d'inflammation a été déterminé, dans le plan température-pression, par TOWNEND [38], NEUMANN [39] et SAGULIN [40], qui analysèrent l'influences des différentes variables sur les limites d'explosion.

De nombreux mécanismes de réaction ont été proposés, tenant compte des études spectrographiques des flammes (SMITH [41], VAIDYA [42]) et de l'analyse des produits résiduels de combustion. NORRISH [43] propose la formation, pendant la période d'induction, d'aldéhydes qui donnent naissance à des centres actifs O :



La propagation de la chaîne se fera suivant :



La réaction (3), suivie de la réaction (1), ramifie les chaînes et accélère la vitesse de combustion. Les collisions ternaires :



ou les recombinaisons d'atomes aux parois :



entraînent l'interruption des chaînes.

Ce mécanisme est certainement très incomplet et d'autres réactions faisant intervenir les peracides (BACKSTRÖM [44]) ou les radicaux OH peuvent jouer un rôle important.

L'étude de l'oxydation et de l'inflammation, au-dessus de 400°, des autres hydrocarbures, entraîne des conclusions semblables. Ainsi, SEMENOFF, utilisant les résultats d'HINSHELWOOD et FORT [45], puis AMIEL [46] et BURGOYNE [47], confirment l'existence d'un mécanisme en chaînes lors de la combustion des hydrocarbures benzéniques. Quant aux acycliques à poids moléculaire élevé, on peut supposer qu'ils s'oxydent suivant le même processus que le méthane ou l'éthane (PRETTRE [48]).

Oxydation à basse température.

En 1930, PRETTRE, DUMANOIS et LAFFITTE [26] signalèrent, pour les hydrocarbures paraffiniques à poids moléculaire élevé (C^5 et au-delà), l'existence d'un domaine d'inflammation vers 300°. Cette inflammation ne s'observe qu'entre des limites de température assez restreintes T_1 et T_2 . Pour des températures supérieures, seule se produit une oxydation lente, à moins que l'on n'atteigne le domaine de seconde inflammation, au dessus de la température T_3 . Il en résulte que, dans un certain domaine compris entre T_2 et une température inférieure à T_3 , la combustion possède un coefficient de température négatif (NEUMANN [49]).

Ces faits ont été confirmés par TOWNEND et ses collaborateurs [28, 50, 58], qui tracèrent la péninsule de première inflammation pour les mélanges air-hydrocarbures, du propane à l'hexane, et mesurèrent la période d'induction qui précède l'explosion. Lorsque la pression ou la température ne sont pas tout à fait suffisantes pour entraîner l'inflammation du mélange, les gaz subissent une oxydation très importante révélée par la formation de « flammes froides ».

Pour tous les hydrocarbures, la température limite inférieure d'inflammation T_1 est sensiblement la même, et ne varie que très faiblement avec la pression (TOWNEND, EDGARD et DYKSTRA [25]). Pour un même composé, le mélange gazeux le plus inflammable correspond à un excès de combustible (PRETTRE [51]).

Dans une même série chimique, l'inflammabilité et l'oxydabilité hors du domaine d'explosion augmentent avec le poids moléculaire (TOWNEND, PRETTRE [20]). Le passage de la paraffine à l'oléfine correspondante diminue fortement la réactivité (TOWNEND [52], BEATTY [53]); les mécanismes faisant débiter l'oxydation sur la double liaison (UBBELOHDE [54]) sont donc à rejeter. UBBELOHDE [55] cherche à expliquer ces différences par des variations de l'énergie vibratoire de la molécule : la fréquence vibratoire diminue par allongement de la chaîne hydrocarbonée et peut, par conséquent, être excitée à température plus faible; pour les oléfines, les deux parties de la molécule séparées par la double liaison devraient être considérées comme indépendantes l'une de l'autre.

L'existence des chaînes latérales diminue très fortement l'oxydabilité au-dessous de 300° (PEASE [56], BEATTY [53], TOWNEND [52]. Ce fait s'explique par le rôle important joué par les aldéhydes comme composés intermédiaires de combustion. Les hydrocarbures ramifiés donnent alors des cétones, soit par suite d'une préférence stérique portant immédiatement l'oxygène sur le carbone tertiaire (JOST et ROHRMAN [57]), soit que l'oxydation débute sur le carbone terminal de la plus longue chaîne, et que la dégradation se propage jusqu'au point d'embranchement (POPE et DYKSTRA [57]); et l'on sait que les cétones sont beaucoup plus résistantes à l'oxydation que les aldéhydes.

Le passage d'une paraffine au naphène possédant le même nombre de carbones, n'agit que faiblement sur l'inflammabilité (BURGOYNE) [58] et UBBELOHDE [55] prévoit, dans les deux cas, une égale énergie de vibration. En revanche, le noyau benzénique est très difficilement oxydable au-dessous de 300°. TOWNEND [59] a trouvé pour le benzène un domaine d'inflammation semblable à celui du méthane. Cette réactivité des hydrocarbures aromatiques augmente par addition d'une chaîne latérale; BURGOYNE [58] a pu obtenir la première inflammation pour le n-propylbenzène. Enfin, s'il y a plusieurs chaînes latérales, les isomères se classent par ordre d'oxydabilité croissante suivant para, méta, ortho.

La combustion à basse température présente, comme celle à température élevée, les critères des réactions en chaînes ramifiées. La vitesse d'oxydation et la période d'induction précédant l'inflammation sont régies par les mêmes formules que précédemment. Le délai, souvent considérable, révèle l'existence d'un produit intermédiaire relativement stable : selon l'expression de SEMENOFF, le processus est en chaînes à ramifications dégénérées. L'influence des parois et des gaz inertes a été vérifiée par PIDGEON et EGERTON [60], ainsi que par TOWNEND [50] et par PRETTRE [61], et, d'après ce dernier, elle révèle l'hétérogénéité des réactions de ramification. Enfin, la réaction peut être fortement accélérée ou inhibée par certaines substances ajoutées en faible quantité; par exemple, les antidétonants tels que $\text{Pb}(\text{Et})_4$ peuvent faire disparaître l'inflammation (PRETTRE [26], TOWNEND). Au contraire, les aldéhydes et les peroxydes d'alcyle, en très faible concentration, se conduisent comme catalyseurs positifs (STEACIES [62], PRETTRE [51, 26]); de plus, l'addition de 1 % d'acétaldéhyde à un mélange d'air et d'éthane fait apparaître la péninsule de première inflammation (TOWNEND [38]).

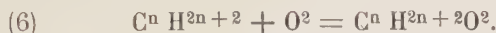
De cette grande sensibilité aux catalyseurs, UBBELOHDE [63] déduit que

la réaction doit se propager en chaînes très longues. NEUMANN [64, 65] et PRETTRE [66] ont vérifié l'importance du mécanisme de ramification.

Mais de nombreuses différences sont à noter entre les oxydations à basse température et celles à haute température. Aux basses températures, l'inflammation est très sensible à l'addition de plomb tétraéthyle (DUMANOIS [67], PRETTRE [26]), d'acétaldéhyde et d'hydroperoxydes, alors que ces composés ne présentent qu'une influence très faible à haute température (TOWNEND [50] PRETTRE [48]). D'autre part, vers 350°, ESTRADÈRE [21] a observé une brusque variation des produits de la combustion lente, et, de la mesure de l'oxygène absorbé, BEATTY [68] déduit l'existence de deux processus d'oxydation, le premier décroissant rapidement au-dessus de 350°, tandis que le second débute vers cette température et s'accélère jusqu'à l'inflammation.

Mais la différence essentielle entre les deux domaines d'inflammation est la formation, à basse température, de quantités importantes de peroxydes. MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN [30, 69] ont pu identifier, lors de l'oxydation de l'hexane, la présence de monoxydiméthylperoxyde et d'oxyméthyléthylperoxyde ($\text{CH}_3\text{OOCH}_2\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCH}_2\text{OH}$). UBBELOHDE et ESTRADÈRE ont aussi mis en évidence la formation de groupements peroxydés.

Pour la recherche du mécanisme de première inflammation, TOWNEND [50] admet, comme réaction initiale, la formation d'un composé d'addition, processus favorisé par les hautes pressions. PRETTRE [70] et EGERTON [60] ont constaté que le mélange équimoléculaire d'oxygène et de paraffine est toujours le plus oxydable. On pourrait donc envisager, comme étape initiale, la formation d'un peroxyde :



UBBELOHDE [54] a montré, au début de l'oxydation, la formation de ces composés dont la concentration diminuait au cours de la combustion ultérieure. On peut en rapprocher les travaux de PLISSOFF [71] qui, en phase liquide, trouve une semblable variation de la concentration en peroxydes.

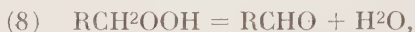
Le rôle fortement accélérateur des peroxydes, mis en évidence par PRETTRE [51] et par NEUMANN [72], prouve que ces produits ne résultent pas d'une réaction secondaire.

L'étude de la décomposition des peroxydes, faites par NEUMANN [73] et par HARRIS [74], a révélé la nécessité d'une concentration minimum pour obtenir l'explosion. Cette concentration correspond sensiblement au pourcentage de peroxydes pouvant exister dans un mélange hydrocarbure-air lors de la formation de la flamme froide (NEUMANN [75]). Les peroxydes sensibilisateurs sont, en général, des peroxydes d'alcyle ROOH ou ROOR . On peut admettre que la période d'induction précédant l'inflammation correspond à l'accumulation de ces substances dans le milieu réactionnel suivant :



Dans des conditions convenables de température et de pression, ces

composés s'accumulent jusqu'à la pression limite d'explosion, puis se décomposent brusquement en aldéhydes :



les aldéhydes pouvant, par des oxydations successives, être dégradées jusqu'à la formaldéhyde dont la présence a été révélée par l'étude spectrographique des flammes froides (UBBELOHDE, EMELEUS [76], KONDRATJEW [77]). La flamme froide n'achève jamais l'oxydation des mélanges, mais, dans des conditions favorables, une oxydation plus poussée entraîne la combustion explosive, obtenue par NEUMANN et TUTAKIN [73, 75, 78], comme phénomène de deuxième stade.

En réalité, les réactions possibles sont très nombreuses mais doivent toutes faire attribuer au mécanisme de peroxydation un rôle essentiel (PRETTRE [79], LEWIS [80]). Enfin, UBBELOHDE [55] a montré, par spectroscopie, la formation d'une substance inconnue lors de la période d'induction pour les hydrocarbures lourds; cet auteur en déduit une action prépondérante des noyaux hétérocycliques oxygénés, créés pendant l'oxydation des composés organiques.

Signalons, pour terminer, que des études cinétiques récentes sur l'oxydation vers 500° (AIVAZOV et NEUMANN [65]), semblent indiquer (PRETTRE [48]), une assez grande analogie entre les phénomènes de combustion à basse et haute températures.

Combustion des mélanges.

La combustion des mélanges d'hydrocarbures n'a fait l'objet que d'un très petit nombre de recherches. Pour démontrer la déshydrogénation initiale dans l'oxydation à haute température, STEACIES [81] étudie le mélange éthane-éthylène et conclut à une invariabilité des phénomènes par changement des concentrations relatives de ces deux composés.

MASSON [82] mesure l'inflammation au-dessus de 400° pour certains mélanges binaires tels que heptane-isooctane mais n'en tire aucune loi. Pour le même système, à basse température, BEATTY [53] montre le rôle inhibiteur du triméthylpentane qui s'oxyde partiellement alors que, à l'état pur, ce composé ne subit aucune réaction.

Le mélange pentane-benzène a été étudié par PRETTRE [26] dans les deux domaines d'inflammation, pour des concentrations en combustible supérieures à celle du mélange théorique. L'addition de benzène élève le domaine de première inflammation, et peut même le faire disparaître totalement. Pour la deuxième inflammation, située vers 700°, la variation des pourcentages relatifs des hydrocarbures ne présente pas d'influence caractéristique.

HARTNER [83] ajoute à une essence commerciale à haut point d'inflammation, des carbures s'enflammant au-dessous de 300° et obtient, pour des concentrations suffisantes de ces derniers composés, l'inflammation à basse température. Il en conclut que les peroxydes formés par l'un de ces composés peuvent entraîner l'explosion de tout le combustible.

CHOC ET COMBUSTION INTERNE

Parallèlement aux recherches de laboratoire, des travaux sur moteur ont permis de relier les connaissances scientifiques nouvellement acquises, aux phénomènes rencontrés dans la pratique. Les recherches sur Diésel sont peu nombreuses mais certaines lois régissant la combustion interne peuvent être déduites des études faites sur le moteur à explosion.

Dans ce cas, en régime normal, on observe, après l'allumage, un rapide accroissement de la vitesse de flamme, précédant une période à vitesse constante, puis décroissante (BOUCHARD [84]). Cependant, si le taux de compression est trop élevé, la combustion s'accélère brusquement après un certain délai, créant ainsi une augmentation brutale de pression (RASSWEILLER [85], BOERLAGE [2]); c'est le phénomène de choc.

La cause du choc avait, tout d'abord, été recherchée dans un changement de régime de la flamme, la combustion normale se transformant en onde de détonation; mais une telle hypothèse doit être rejetée, principalement par suite du fait que les antidétonants sont sans action sur la naissance et la vitesse de l'onde explosive (BRETON [86], EGERTON [87], DUMANOIS [88]).

Les photographies de flammes ont prouvé que le choc était dû à une inflammation à peu près simultanée des « end-gaz » (1) non encore traversés par la flamme primaire (BOERLAGE [2, 7, 89]). Le caractère spontané de cette inflammation a été nettement montré par DUMANOIS [90] et BOERLAGE [2] qui, en augmentant le taux de compression ou la température du moteur, ont pu obtenir le choc sans allumage préalable. Le seul effet de l'inflammation primaire consiste dans l'élévation de la compression et de la température des « end-gaz ».

Les recherches spectroscopiques faites par RASWEILLER et WITHROW [91] ont permis de préciser le processus de l'explosion créant le choc. Ce phénomène diminue les bandes CH et C² existant lors de l'inflammation primaire; l'addition de plomb-tétraéthyle fait réapparaître ces bandes et disparaître le choc. L'étude du spectre d'absorption avant le passage de la flamme, révèle la présence de bandes semblables à celles obtenues par UBBELOHDE dans la période d'induction de l'inflammation à basse température. Ceci prouve la formation, dans les gaz non enflammés, de réactions précédant l'explosion et la nécessité d'un délai, confirmé par la diminution du choc, pour une accélération de la vitesse du

(1) A rapprocher des idées exposées, sur la détonation, par Max SERRIYS, *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, fascicule n° 103.

moteur. Le spectre de la formaldéhyde a été nettement caractérisé vers la fin du délai et la concentration de ce composé varie dans le même sens que l'intensité du choc.

D'autre part, l'addition d'antidétonants à l'essence diminue la tendance au choc. Les recherches au laboratoire ont montré (PRETTRE, TOWNEND) que ces composés avaient pour effet de diminuer le domaine d'inflammation aux basses températures; certains mélanges carburés, pouvant ordinairement brûler au-dessous de 300° , ne s'enflamment plus qu'au-dessus de 500° , après addition de plomb tétraéthyle.

Enfin, DUMANOIS, MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN [30, 92] prouvèrent la formation des peroxydes, en analysant les gaz d'échappement d'un moteur en régime de choc. De même, par des prélèvements de gaz à différents instants, EGERTON [93] obtint, lors du choc, des peroxydes dont la concentration croît au début du délai, puis diminue ensuite rapidement; l'addition de plomb-tétraéthyle fait disparaître à la fois le choc et les peroxydes.

Il n'est pas douteux, par conséquent, que la combustion créant le choc se produise suivant le mécanisme de l'inflammation à basse température.

Une autre confirmation importante vient du fait que les hydrocarbures se classent de la même façon pour leur tendance au choc et leur inflammabilité au-dessous de 300° . La plupart des lois reliant la structure des hydrocarbures à leur résistance à la détonation, sont dues aux travaux de LOVELL, CAMPBELL et BOYD [94] et de GARNER [95]. D'après ces auteurs, pour des paraffines linéaires, le taux de compression critique décroît rapidement lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, jusqu'au pentane, puis diminue plus lentement; ceci est en relation directe avec les courbes de première inflammation de TOWNEND [38]. La ramification diminue la tendance au choc, ainsi d'ailleurs que l'introduction d'une double liaison, principalement si la liaison éthylénique est près du centre de la molécule. Mais, pour la pratique, les oléfines étant peroxydables en phase liquide, leur nombre d'octane est bien plus faible après un long stockage, ou si la température d'admission est élevée (SOKOLIK [96], HOFMANN [97]). Les liaisons acétyléniques n'ont qu'une faible influence.

Le passage d'un hydrocarbure aliphatique au composé cyclique renfermant le même nombre d'atomes de carbone, entraîne une légère augmentation de la tendance au choc et l'introduction de doubles liaisons dans le noyau crée un accroissement du taux de compression critique, principalement pour deux ou trois liaisons éthyléniques, les hydrocarbures benzéniques étant très résistants. Pour ces derniers, la présence d'une chaîne latérale est défavorable (HOFMANN [97]) jusqu'au n-propylbenzène, ce qui semble en contradiction avec les travaux de BURGOYNE [58]. Avec les chaînes plus longues, on obtient, comme pour les naphthènes, une diminution du choc, surtout avec les chaînes droites. Pour l'isomérisie de position, les résultats sont contradictoires. Enfin, la polymérisation doit entraîner un fort accroissement de la résistance (HOFMANN et HOWES [98]).

L'étude des mélanges binaires n'a été faite que pour un petit nombre de cas (LOVELL, CAMPBELL et BOYD [94, 99]). La loi linéaire n'est suivie que d'une

manière très grossière et seulement pour une faible concentration de l'un des constituants.

Nous avons vu que l'augmentation du taux de compression ou de la température dans un moteur, permettait de réaliser l'inflammation sans étincelle. DUMANOIS [90], en augmentant davantage la température, a même pu obtenir la disparition du cognement, et le moteur fonctionnait comme un Diésel convenablement réglé. Cette réalisation d'une marche moins heurtée provient de la diminution du délai d'inflammation, ce qui entraîne une plus forte hétérogénéité du mélange. Dans ces conditions, au lieu d'une explosion simultanée des « end-gaz », la combustion débute dans la partie la plus chaude du moteur. De même, le cognement du moteur Diésel disparaît par diminution du délai.

Il y aurait donc identité entre les mécanismes de combustion dans le Diesel et dans le choc d'un moteur à explosion. BOERLAGE [2] montre la similitude des délais dans ces deux cas et l'égalité du taux de compression du mélange carburé en Diésel et des « end-gaz » au moment du choc. Les études spectrographiques (RASSWEILER et WITHROW, NEUMANN [100], KARDE [101]), ne permettent pas de conclusions sur les réactions chimiques intervenant lors de la combustion interne.

Mais cette hypothèse reçoit son entière confirmation dans le fait que la tendance au choc d'une essence est proportionnelle à son inflammabilité en Diesel. C'est ce qu'ont vérifié DUMANOIS [102, 11] et BOERLAGE [2], qui obtiennent une relation linéaire entre le nombre d'octane et l'indice de cétène d'une même huile. Ainsi, ces deux mesures consistent à calculer le délai de première inflammation dans des conditions identiques.

De ces faits, s'impose la conclusion générale suivante : plus un combustible détone facilement dans un moteur à explosion, plus il est apte à s'enflammer en Diésel. Autrement dit, un hydrocarbure, présentant, aux basses températures, un large domaine d'inflammation, convient à la marche en combustion interne mais ne saurait être utilisé dans un moteur à explosion.

Mais, dans la pratique, d'autres facteurs interviennent. Par exemple, si une essence trop résistante au choc présente des inconvénients dans les moteurs à explosions (BONNIER [103]), en revanche, nous avons vu qu'un délai trop court ne peut que nuire au fonctionnement en combustion interne. De plus, du fait de l'injection en phase liquide, certaines constantes physiques interviennent en Diésel pour une répartition convenable de l'huile dans le cylindre. Aussi semble-t-il nécessaire (HUBNER et MURPHY [104]) de définir les qualités d'une huile pour Diésel d'une manière plus précise que par le seul nombre de cétène, qui demeure, cependant, le facteur primordial pour un fonctionnement rationnel.



Avant d'aborder l'exposé de cette étude, nous demandons à M. DUMANOIS, Inspecteur général de l'Aéronautique, de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt constant et la bienveillante sollicitude qu'il a accordé à notre travail.

Nous remercions M. le Directeur du Service Technique de l'Aéronautique pour l'attention qu'il a prêté à nos recherches, et l'aide matérielle qui nous a permis d'entreprendre cette étude.

Que M. PRETTE, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de qui ces recherches ont été exécutées, trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous exprimons notre gratitude à M. LEMARCHANDS, Professeur de Chimie minérale à la Faculté des Sciences de Lyon, pour le bon accueil qui nous a été réservé dans ses laboratoires.

Nous adressons tous nos remerciements à M. MEUNIER, Directeur de l'Institut de Chimie, et à M. DÉJARDIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, qui ont bien voulu nous faire l'honneur d'être membres de notre Jury.

CHAPITRE PREMIER

BUT DES RECHERCHES ET MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

BUT DES RECHERCHES

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de relier, de manière aussi précise que possible, l'inflammabilité des gasoïls pour Diésel, à leur composition chimique. Ce qui précède montre que c'est principalement sur l'oxydation à basse température qu'ont dû porter nos recherches.

Nous avons déterminé, pour un certain nombre d'hydrocarbures, les domaines de température et de concentration pour lesquels l'inflammation se produit, en utilisant des proportions variables de combustible, d'oxygène et d'azote.

Les mesures ont permis de diviser les composés étudiés en deux groupes : ceux pour lesquels le premier mécanisme de combustion conduit à l'explosion dans les conditions expérimentales choisies, et ceux ne subissant qu'une oxydation lente, quelles que soient les concentrations employées. Dans le cas où l'inflammation est possible, la représentation par coordonnées trilinéaires en fonction des fractions molaires des trois constituants des mélanges gazeux, permet d'obtenir une courbe séparant la région où la première inflammation se produit, de celle où elle n'a pas lieu.

Nous avons ensuite recherché les domaines d'inflammation des mélanges binaires formés par deux de ces mêmes hydrocarbures, les deux constituants étant pris en proportions variables. En général, nous avons utilisé un composé s'enflammant au-dessous de 300° , tandis que l'autre ne subissait, à l'état pur, qu'une oxydation lente. Les diagrammes ainsi obtenus, et les variations du domaine d'inflammation en fonction de la constitution du combustible mixte, mettent en évidence l'interaction des deux hydrocarbures d'oxydabilité différente.

Les influences mutuelles sont complexes, et dépendent notamment de chacun des deux combustibles utilisés. Pour aboutir à des règles générales en fonction de la structure chimique, des expériences telles que celles-ci, et les essais au moteur qu'elles suggèrent, devraient être poursuivis sur une très grande

échelle. Il n'en demeure pas moins qu'un certain nombre de faits bien établis permettent de prévoir les phénomènes que l'on peut s'attendre à rencontrer dans ce genre d'études qui, jusqu'ici, n'avait fait l'objet d'aucune recherche systématique.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Pour la plupart des hydrocarbures étudiés, les conditions de température et de concentration, nécessaires à l'oxydation lente comme à l'inflammation spontanée, n'étaient pas connues avec exactitude. D'autre part, le point principal est de savoir s'il y a, ou non, inflammation dans des conditions toujours comparables à elles-mêmes : en effet, la connaissance de l'oxydabilité relative importe avant tout.

C'est la méthode dynamique qui nous a paru la plus apte à fournir les renseignements désirés.

Historique de la méthode.

MALLARD et LE CHATELIER [23] ont, les premiers, employé la méthode dynamique. Ce procédé fut repris notamment par EMICH [105], MEYER [106] et PEASE [107], pour déterminer l'oxydation et l'inflammation de mélanges gazeux. Cette méthode a fréquemment servi pour l'étude des combustions de vapeurs dans l'air. PERKIN [108] et TURPIN [109] préparaient le mélange par barbotage de l'air dans le liquide inflammable. GILLES et MARDLES [110], puis MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN [30], employèrent des appareils semblables pour étudier les produits de l'oxydation lente. Ces derniers volatilisaient le liquide dans un tube chauffé et le mélange était réalisé dans le tube à combustion. ESTRADÈRE [21] forme, au contraire, le mélange avant l'entrée du four, ce qui permet une meilleure homogénéité. Enfin KRUBER et SCHADE [111] utilisaient la méthode dynamique pour l'inflammation des carbures benzéniques à haute température.

Un certain nombre des appareils précédents présentent l'inconvénient signalé pour la méthode du tube concentrique de donner des mélanges où l'homogénéité n'est qu'insuffisamment réalisée. Comme le montrent nos diagrammes, un très faible changement de la concentration en hydrocarbure peut entraîner une variation considérable de l'inflammabilité, principalement pour les mélanges peu carburés. C'est donc surtout dans ce cas qu'une homogénéité parfaite se révèle nécessaire. D'un autre côté, le domaine des températures d'inflammation vers 300° est souvent très restreint. Ceci nécessite une température bien définie, et égale dans tout le tube à combustion.

Description de l'appareil.

L'appareil employé (*fig. 1*) est analogue à celui utilisé par PRETTRE [26] pour l'étude de l'inflammation du pentane. Il ne permet l'étude de l'oxydation que sous la pression atmosphérique.

L'azote et l'oxygène nécessaires à l'obtention du mélange combustible proviennent de tubes d'air et d'oxygène comprimés, branchés directement sur l'appareil. Les impuretés possibles sont la vapeur d'eau et l'azote pour l'oxygène, la vapeur d'eau et l'oxygène pour l'azote. L'influence de l'eau sur l'inflammation des hydrocarbures n'a jamais été nettement constatée. La présence de ces impuretés ne peut donc entraîner qu'une légère variation de la concentration en gaz inerte ne dépassant pas l'ordre de grandeur des autres erreurs expérimentales.

Les courants gazeux sont réglés au moyen des tubes à niveau N_1 et N_2 , plongeant d'une hauteur variable dans une éprouvette remplie d'eau, et les débits sont mesurés à l'aide de fluxmètres à huile F_1 et F_2 .

Pour la carburation du mélange, les composés étudiés sont trop peu volatils pour permettre de réaliser des teneurs suffisantes en combustible par simple barbotage des gaz dans l'hydrocarbure. La concentration est alors obtenue au moyen

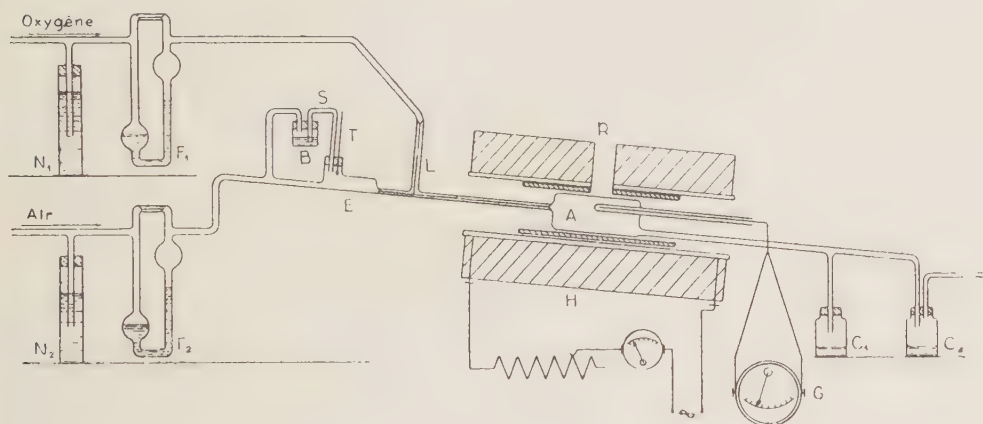


Fig. 4

d'un siphon S formé d'un tube semi-capillaire terminé par une pointe effilée. L'étalonnage se fait en laissant couler le liquide dans un pèse-filtre pendant un quart d'heure, puis en pesant la quantité d'hydrocarbure recueillie. Dans certains cas, nous avons calculé l'évaporation se produisant lors de ces mesures en pesant séparément, le pèse-filtre, et le flacon B contenant le combustible avant et après l'expérience. Cette évaporation ne dépend pas du débit, et entraîne une erreur ne dépassant jamais 0,1 % pour la concentration de l'hydrocarbure dans le mélange gazeux.

Le combustible tombant du siphon pénètre dans une enceinte E de 20^{mm} de diamètre, traversée par le courant d'air et chauffée par une résistance électrique. L'extrémité du siphon est placée assez loin de la partie chaude de l'enceinte, pour demeurer à la température ambiante; le thermomètre T permet de s'assurer que cette condition est bien remplie. L'étalonnage reste ainsi valable.

En pénétrant dans l'enceinte E , l'hydrocarbure se volatilise, et passe, avec l'air, dans un tube semi-capillaire chauffé électriquement pour que soient évitées les condensations. L'oxygène est ajouté par une tubulure latérale L et le mélange

ainsi formé pénètre dans le tube à combustion. Sauf indication contraire, la somme des débits d'air et d'oxygène a été fixée à 4 litres par heure; la concentration en hydrocarbure ne dépasse jamais 30 %. Dans ces conditions, le débit total oscille entre 4 l et 5,5 l par heure, mais, dans tous les cas, la vitesse du courant gazeux est toujours la même pour une concentration donnée en combustible.

L'enceinte à combustion A est un tube cylindrique en verre pyrex; de 36^{mm} de diamètre intérieure et 120^{mm} de longueur, placé au centre du four électrique tubulaire à résistance H; ce four est percé au centre, d'un regard R qui permet d'observer les flammes et les phénomènes de chimie-luminescence lors des expériences.

Avec un débit gazeux de 4 à 5 l/h, chaque molécule du mélange séjournera 1 à 2 minutes dans le tube à combustion.

La température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique branché sur le millivoltmètre G, et étalonné de 100° à 800°. La sensibilité du galvanomètre permet d'apprécier des variations de température de 2°. Un tube à fond fermé sert à introduire le couple jusqu'au centre du tube à combustion. L'évacuation des gaz se fait par un tube de 8^{mm} qui se prolonge assez loin du four pour qu'on puisse observer la condensation des produits résiduels de l'oxydation. Ces produits sont ensuite recueillis dans les flacons C₁ et C₂, et les gaz sont évacués hors du laboratoire.

CHOIX DES HYDROCARBURES

Les gasoïls pour Diésel sont formés d'hydrocarbures distillant entre 200° et 350° (HUBNER et MURPHY [104]). Ces constituants doivent donc comporter de 10 à 25 atomes de carbone. Ils comprennent des carbures acycliques, des naphènes et des carbures polycycliques. La combustion des carbures acycliques a déjà fait l'objet d'un grand nombre de recherches et les propriétés des homologues supérieurs peuvent se déduire de l'étude des constituants plus légers. Il en est de même pour les noyaux naphéniques et benzéniques, où la connaissance de la longueur et du nombre des chaînes latérales permet de prévoir l'oxydabilité de chaque composé.

En revanche, le noyau naphtalénique n'avait pas, jusqu'ici, retenu l'attention des chercheurs. C'est donc principalement sur ce dernier qu'ont porté nos expériences.

La présence du naphtalène, de ses hydrures et de ses homologues a été signalée fréquemment dans les combustibles susceptibles d'être utilisés dans un moteur Diésel. PYHALA [112] et COSCIUG [113] ont vérifié, par analyse directe, l'existence de naphtalène et de méthyl-naphtalène dans les pétroles. De même, les travaux spectrographiques de BARCHIEWITZ [114] et de LAMBERT et LECOMTE [115] sur les hydrocarbures naphtaléniques, révèlent la présence de ces constituants dans les gasoïls.

En conséquence, trois hydrocarbures naphtaléniques ont retenu notre attention : le tétrahydronaphtalène ou tétraline, le décahydronaphtalène ou décaline et l' α -méthyl-naphtalène.

La très faible oxydabilité de la tétraline entre 250° et 350° nous a montré l'inutilité d'une étude du naphthalène, composé possédant un plus grand nombre de doubles liaisons, donc plus résistant encore au mécanisme de première inflammation.

Comme autre composé de masse moléculaire voisine de celle des constituants des gazoïls, le cétène ou hexadécène-n présente l'intérêt de servir, avec le métylnaphtalène, de carbure de référence. L'étude du mélange binaire cétène-métylnaphtalène possède donc une utilité particulière.

Le dipentène, hydrocarbure terpénique, comprend, comme le noyau naphthalénique, 10 atomes de carbone. L'étude de mélanges à partir de ce corps n'a été faite que dans un seul cas, mais ce composé nous a révélé un phénomène spécial quant aux domaines des températures d'inflammation.

Le dicyclopentadiène possède une très grande résistance au choc. De plus, en mélange avec d'autres hydrocarbures, ce composé présente des propriétés très marquées comme inhibiteur de la combustion dans les moteurs. Il était donc intéressant de rechercher comment il se comporte ici en présence d'un composé facilement inflammable.

Enfin, le 2-2-4-triméthylpentane ne peut se rencontrer que dans les fractions les plus volatiles des carburants pour Diésel; mais son inflammation dans les mélanges binaires nous a permis de préciser les lois de l'interaction entre les carbures naphthaléniques et acycliques.

Le décahydronaphtalène correspond à une hydrogénation totale du naphthalène. Nous avons, tout d'abord, utilisé un produit pur exempt de tétraline, puis un produit technique; tous deux ont donné des résultats identiques. La décaline technique a été purifiée par distillation et recueillie entre 187,5° et 190° sous 750^{mm} de pression. Le produit obtenu possède une densité et un indice de réfraction de :

$$d_4^{20} = 0,8856 \quad \text{et} \quad n_D^{15} = 1,475$$

Le tétrahydronaphtalène possède un noyau benzénique et un noyau saturé. Nous nous sommes servi de tétraline technique que nous avons distillée en conservant la fraction 204°-206° sous 748^{mm}. Les propriétés physiques de cette fraction sont :

$$d_4^{20} = 0,9737 \quad \text{et} \quad n_D^{15} = 1,548$$

L' α -méthylnaphtalène technique se présente comme un liquide huileux fluorescent que nous avons purifié par distillation. L' α et le β -méthylnaphtalène ayant des points d'ébullition très voisins (242° et 245°), la séparation de ces deux produits a été opérée par cristallisation au moyen de la neige carbonique, puis fusion fractionnée, l' α -méthylnaphtalène fondant à -22°, alors que le β reste solide jusqu'à 32°. Le produit a ensuite été distillé; il passait sensiblement à point

fixe, à $241,5^{\circ}$ sous 741^{mm} . La mesure de la densité et de l'indice de réfraction nous a donné :

$$d_4^{20} = 1,0210 \quad \text{et} \quad n_D^{18} = 1,581$$

L'hexadécène utilisé possède les constantes suivantes :

$$d_4^{20} = 0,8636 \quad \text{et} \quad n_D^{15} = 1,444$$

Le dipentène correspond à la forme racémique du limonène. Nous avons utilisé un produit technique qui, après distillation entre $174,5^{\circ}$ et 177° sous 746^{mm} de pression, fournit les caractéristiques suivantes :

$$d_4^{20} = 0,8553 \quad \text{et} \quad n_D^{15} = 1,473$$

Le dicyclopentadiène est le dimère du cyclopentadiène; la dépolymérisation s'observe déjà au-dessous de son point d'ébullition. Le produit utilisé a pour densité et indice de réfraction :

$$d_4^{20} = 0,9736 \quad \text{et} \quad n_D^{15} = 1,510$$

Le 2-2-4-triméthylpentane utilisé possède les constantes physiques suivantes :

$$d_4^{20} = 0,6919 \quad \text{et} \quad n_D^{18} = 1,397$$

CHAPITRE II

INFLAMMATION DES HYDROCARBURES PURS

Nous avons déterminé les conditions de température et de concentrations permettant l'inflammation, pour des systèmes gazeux présentant des teneurs variables en hydrocarbures.

Le siphon S est réglé pour une concentration faible en combustible et l'on fait passer le mélange dans le tube à combustion, tandis que la température du four croît régulièrement d'environ 20° en 10 minutes. Cette vitesse de chauffage a été conservée constante dans toutes les expériences; une élévation plus rapide de la température tend, en effet, à diminuer le domaine d'inflammation observé, sans doute parce que les températures limites inférieures et supérieures d'inflammation sont très voisines aux abords des concentrations limites.

Si l'inflammation ne se produit pas, l'apparition de produits bruns ou de fumées dans le tube de sortie indique l'existence de réactions d'oxydation. La température à laquelle les produits de combustion commencent à être visibles, est désignée sous le nom de température de début d'oxydation selon le premier mécanisme et reportée, pour chaque expérience, dans le tableau correspondant au combustible examiné. Dans le cas où il se forme des fumées, la température où ces fumées cessent d'exister est dite température de fin de première oxydation.

On augmente ensuite, dans l'expérience suivante, le débit d'oxygène jusqu'à observer la flamme; les températures entre lesquelles l'inflammation a lieu sont indiquées, dans le tableau correspondant, sous le nom de températures de début et de fin de première inflammation.

La concentration en hydrocarbure est ensuite accrue en coupant une partie de la pointe effilée du siphon et l'on fait varier à nouveau les débits d'oxygène et d'air de manière à obtenir l'inflammation.

Au point de vue des concentrations, les résultats peuvent être représentés à l'aide des coordonnées triangulaires. Pour la décaline, le dipentène pur et les mélanges à base de décaline, chaque sommet du triangle équilatéral correspond à une teneur de 100 % de l'un des constituants du mélange gazeux. Pour le cétène et les mélanges à base de cétène, nous avons adopté une échelle double de la précédente, l'azote et l'oxygène variant de 25 à 75 %, tandis que la teneur en combustible est comprise entre 0 et 50 %.

Chaque expérience correspond alors à un point du diagramme triangulaire azote-oxygène-combustible. A partir du tableau résumant les résultats obtenus pour un combustible donné, il est possible de tracer la courbe des concentrations

limites permettant l'inflammation. Cette courbe sépare les points correspondant aux expériences où, seule, l'oxydation lente a été observée, de ceux pour lesquels l'inflammation a eu lieu. Ces derniers sont situés à l'intérieur de la courbe, dans la région des fortes pressions en oxygène.

Pour tous les combustibles examinés, les courbes des concentrations limites présentent une allure semblable. Avec de faibles teneurs en hydrocarbure, un accroissement de la concentration en combustible entraîne, pour une pression donnée d'oxygène, une augmentation de l'inflammabilité; la partie rectiligne AB de la courbe (fig. 2) définit donc la concentration limite inférieure en combustible

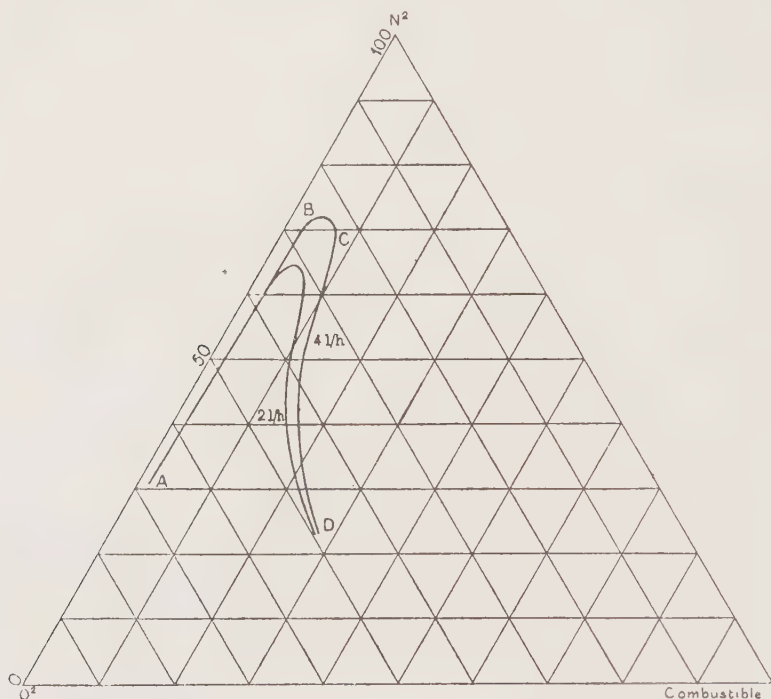


Fig. 2

Domaine d'inflammation de la décaline.

permettant l'inflammation : nous la désignerons sous le nom de *limite inférieure d'inflammation*. Au contraire, pour les fortes teneurs en hydrocarbure, une augmentation de la concentration en combustible empêche la formation de la flamme; la partie CD de la courbe détermine donc la *limite supérieure d'inflammation*. Au point C, la courbe admet une tangente parallèle aux droites d'égale concentration en oxygène. Ce point correspond au mélange gazeux nécessitant, pour s'enflammer, une pression minimum d'oxygène; nous appellerons *concentrations critiques* les concentrations relatives à ce mélange.

Nous allons maintenant examiner séparément les différents hydrocarbures que nous avons choisis et indiquer, pour chacun d'eux, les températures d'oxydation, et, s'il y a lieu, les domaines de température et de concentration où l'inflammation se produit.

DÉCALINE

Débit 4 l/h.

L'inflammation du décahydronaphtalène n'avait, jusqu'ici, fait l'objet d'aucune recherche. CASTIGLIONI et TEIKICHO YAMADA [116] ont observé dès 100° une forte oxydation de ce composé conduisant à la formation d'acides et de phénols. Vers 500°, RINKA [117] obtient l'anhydride phtalique, puis la dégradation jusqu'aux acides maléiques. Enfin, sous pression, à 150°, il se forme des éthers et des acides; cette oxydation est inhibée par l'addition d'hydrocarbures benzéniques (TSHERNOSHUKOW [118]), phénomène général pour les carbures naphtaléniques.

Les températures d'inflammation de la décaline ont, tout d'abord, été recherchées pour des débits (air + oxygène) égaux à 4 l/h (*tableau I*).

TABLEAU I
DÉCALINE PURE (4 l/h).

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION						
	N°	C ¹⁰ H ¹⁸	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
					Oxydat.	Oxydat.	Inflamm.	Inflamm.	Oxydat.	Inflamm.
					début	fin	T1	T2	début	T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré	
1	1,6	57,6	40,8	262		néant	néant			
2	1,7	55,6	42,7	262		néant	néant			
3	1,7	59,4	38,9	265		270	284			
4	2,0	36,0	62,0	260		néant	néant			
5	2,0	37,8	60,2			260	266			
6	2,2	39,8	58,0			262	266			
7	2,2	41,8	56,0	258		264	276			
8	2,2	43,7	54,1	258		262	280			
9	3,3	24,2	72,5	265	272	néant	néant			
10	3,3	27,9	68,8			260	280	460	502	
11	3,3	36,5	60,2			270	282	470	498	
12	3,3	41,9	54,8			260	283	460	488	
13	8,4	22,2	69,4	254		néant	néant			
14	8,4	26,5	65,1			250	280			
15	9,4	29,5	61,1	262	278	262	272			
16	11,8	28,9	59,3	256	272	néant	néant			
17	11,8	32,5	55,7	250	276	néant	néant			
18	11,8	35,9	52,3	250	270	néant	néant			
19	11,8	41,1	47,1			254	276			
20	12,7	35,6	51,7	255	272	néant	néant			
21	12,7	40,7	46,6			254	270			
22	13,5	40,3	46,2			260	266			
23	22,5	46,8	30,7	260	276	néant	néant			
24	22,5	49,9	27,6			256	274			

Jusqu'à une teneur de 4 % en décaline, les inflammations présentent, même au voisinage des concentrations limites, un caractère fortement explosif pouvant entraîner la rupture du tube à combustion. Les flammes sont jaunes, très lumineuses et trop rapides pour qu'on puisse identifier leur sens de propagation. Cependant, à mesure que la température s'élève vers la limite supérieure d'inflammation, la violence des explosions diminue tandis que leur fréquence augmente. Ce fait, déjà indiqué par WELLARD [31], provient d'une diminution du délai d'inflammation, d'où une réduction de la quantité de mélange intéressant chaque explosion. Un accroissement de la concentration en combustible fait décroître la violence des inflammations; la propagation de la flamme dans le sens contraire du courant gazeux, mise en évidence par PRETTRE [26], a pu être vérifiée dans quelques expériences.

Toutes les inflammations entraînent l'apparition de fumées blanches abondantes et quelquefois de noir de fumée résultant, d'après FRANCIS [119], d'une décomposition thermique de l'hydrocarbure. Cette formation de carbone à l'état divisé, est un phénomène peu reproductible, et semble dépendre de l'état des parois sur lesquelles se dépose une pellicule de produits bruns. Au contraire, DUMANOIS et QUANQUIN [67, 30] délimitent d'une façon précise les conditions de cette réaction. Nous avons simplement pu vérifier que les concentrations moyennes en décaline permettaient seules la création de noir de fumée.

A partir de 10 % de décahydronaphtalène, à des concentrations en oxygène insuffisantes pour provoquer l'inflammation, on observe de brusques poussées de fumées semblables à celles qui se produisent lors des explosions; en même temps, de fortes variations de niveau dans les fluxmètres indiquent l'existence d'une réaction très rapide. Ces phénomènes, signalés par PRETTRE [77] et TOWNEND [50], doivent correspondre à la formation de flammes froides très faiblement lumineuses, mais les conditions dans lesquelles nous opérons ne nous permettent pas de l'assurer d'une façon certaine. Ces fumées se forment pour des températures voisines de celles permettant l'inflammation; les températures dites de « fin de première oxydation » (*tableau I*), précisent la limite supérieure à partir de laquelle elles cessent d'apparaître.

En réalité, une oxydation lente est décelable, pour tous les mélanges, jusque vers 350°, grâce à la formation de produits bruns, débutant vers la température limite inférieure d'inflammation. Ces produits résiduels se séparent dans les flacons C₁ et C₂ en deux couches, la couche supérieure étant incolore, et l'autre, constituée par une huile visqueuse brune, ainsi que QUANQUIN [30] l'avait signalé.

De l'étude du tableau I, il résulte que les températures limites d'inflammation ne sont influencées que très faiblement par la concentration en combustible; l'augmentation de celle-ci entraîne un léger abaissement de T₁, tandis que T₂ ne varie pas sensiblement. Pour une teneur constante en hydrocarbure, un accroissement de la concentration en oxygène tend à élargir le domaine d'inflammation.

Enfin, la seconde inflammation débute vers 500° dans les cas où elle a été recherchée; mais il n'est pas douteux que T₃ varie très fortement avec la composition du mélange gazeux, comme le prouvent les mesures ultérieures faites sur les mélanges de combustibles à base de décaline.

La figure 2, déduite du tableau I, montre le domaine des concentrations permettant l'inflammation de la décaline. Pour des mélanges faiblement carburés, l'inflammabilité croît très rapidement avec la teneur en combustible, suivant une loi linéaire, et exige des teneurs de plus en plus faibles en oxygène; puis elle passe par un maximum pour les systèmes contenant 6 % de décaline. La concentration critique en oxygène est égale à 23 %; un tel mélange est nettement plus carburé que le mélange théorique (1,6 %). L'existence de ce maximum avait été déjà signalé avec d'autres composés organiques par PRETTE [51], pour les mélanges présentant un excès de combustible; de même, TOWNEND [50] montre également que le domaine d'inflammation de l'hexane s'étend plus loin vers les basses pressions, avec un mélange à 6 % d'hydrocarbure qu'avec un mélange à 2 %.

Pour les concentrations en décaline supérieures à 6 %, l'inflammabilité décroît, mais la pression limite d'oxygène varie plus lentement que pour les faibles pourcentages en combustible.

TABLEAU II
DÉCALINE PURE (2 l/h).

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	C ¹⁰ H ¹⁸	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
1	1,6	47,7	50,7	274		néant	néant		
2	1,6	59,4	39,0	270		néant	néant		
3	1,6	63,4	35,0	270		278	290		
4	2,1	32,4	65,5	276		néant	néant		
5	2,1	36,2	61,7			262	264		
6	2,1	40,1	57,8			262	286		
7	4,7	27,6	67,7	274		néant	néant		
8	4,7	31,3	64,0			266	276		
9	4,7	34,9	60,4			264	278		
10	6,8	30,7	62,5	270		néant	néant	440	568
11	6,8	34,4	58,8	260	282	260	272		
12	6,8	38,0	55,2			256	278	430	536
13	11,4	39,9	48,7	256	280	néant	néant		
14	11,4	43,1	45,5			254	274		
15	15,6	41,0	43,4	260		néant	néant		
16	15,6	44,4	40,0	254	276	néant	néant		
17	15,6	47,7	36,7			250	270		
18	23,9	48,0	28,1	252	276	néant	néant		
19	23,9	51,0	25,1	246	282	248	268		

Débit 2 l/h.

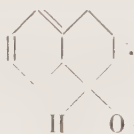
La courbe des concentrations limites d'inflammation a ensuite été déterminée à l'aide du tableau II résumant les expériences faites avec un débit (air + oxygène) de 2 l/h (*fig. 2*). La plupart des remarques faites précédemment peuvent s'appliquer ici. En particulier, le caractère explosif des inflammations diminue pour une augmentation de la teneur en décaline. Des dépôts de noir de fumée ont été observés avec 10 % de combustible. T_i décroît légèrement par accroissement de la concentration en décahydronaphtalène; de plus, pour de très faibles concentrations, la température limite supérieure tend à s'élever, fait constaté aussi dans d'autres cas.

L'étude des mélanges faiblement carburés montre que les limites inférieures d'inflammation obtenues avec un débit de 2 l/h, sont égales à celles correspondant à un débit deux fois plus grand. Pour des teneurs en combustible supérieures à 2 %, l'inflammabilité décroît avec le débit; mais, avec les plus fortes concentrations en décaline, les deux courbes tendent à se rapprocher.

TÉTRAHYDRONAPHTALÈNE

D'après HARTNER, SEBRICH et HORN [83], le tétrahydronaphtalène brûle à 600° dans l'air sous la pression atmosphérique. L'inflammation à basse température n'a jamais été réalisée. Cependant la tétraline est réputée plus oxydable que la décaline. WEGER, puis MOUREU [120] ont montré, dès la température ordinaire, la formation de peroxydes. Ces peroxydes, étudiés par HARTMAN et HOCK [121],

répondent à la formule :



Une oxydation plus poussée conduit à la formation d'anhydrides et d'éthers (TEIKISCHI YAMADA [122]), puis de cétones. L'oxydation catalytique (STANLEY [123]) donne l'anhydride phtalique, puis l'oxydation totale se produit à 350°. Enfin, MOUREU signale l'action inhibitrice des composés organiques à poids moléculaire élevé, sur la formation des peroxydes de la tétraline en phase liquide.

En revanche, BOERLAGE [2] indique la mauvaise inflammabilité du tétrahydronaphtalène en Diesel; HOFMANN [124] mesure le nombre d'octane de cet hydrocarbure, et le trouve égal à 65 contre 50 pour la décaline. Ces faits, en bon accord avec la règle générale de diminution de l'inflammabilité par création de doubles liaisons, paraissent contredire les travaux précédents; mais il ne faut pas oublier que l'oxydation lente en phase liquide des carbures éthyléniques résistants au choc, n'est pas comparable à celles des paraffines en phase gazeuse, et que c'est ce dernier type d'oxydation qui provoque la première inflammation,

TABLEAU III
TÉTRALINE PURE

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	C ¹⁰ · H ¹²	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
1	2,9	58,7	38,4	<115	195	Pas de première inflammation.		320	503
2	2,9	77,9	19,2	<110	210				
3	3,5	37,3	59,2	120	180			320	
4	4,1	26,5	69,4	130	180			320	
5	10,8	34,2	55,0					320	
6	10,8	43,2	46,0	<110	195			330	520
7	10,8	71,6	17,6					325	
8	18,6	49,1	32,3	120	190			300	
9	18,6	57,2	24,2	130	190				
10	18,6	65,3	16,1	130	180				

Nous avons étudié la combustion du tétrahydronaphtalène pour un débit de 4 l/h (*Tableau III*). La formation de produits bruns d'oxydation débute vers 110°, au lieu de 250° dans le cas de la décaline. Ces composés sont en général très abondants, principalement pour les faibles concentrations en hydrocarbures; mais dès 200° aucune réaction n'est plus décelable, et ce n'est que vers 320° que la réapparition des produits bruns, puis de fumées 30° plus haut environ, révèle à nouveau l'existence d'une oxydation. Il s'agit alors du deuxième mécanisme de combustion, puisque ces phénomènes continuent jusqu'au-dessus de 500°, et provoquent ensuite l'inflammation à l'entrée du tube à combustion, fait caractéristique de l'inflammation à haute température.

L'inflammation à basse température n'a jamais été observée, quelle qu'ait été la concentration en oxygène utilisée dans le mélange gazeux.

α — MÉTHYLNAPHTALÈNE

L' α -méthylnaphtalène, dont la présence dans les pétroles a été fréquemment remarquée (COSCIUG [113], JONES et WOOTTON, TAMMAN [125]), s'oxyde à l'air, en présence de catalyseurs, à partir de 300° en donnant des aldéhydes et les acides phtalique, benzoïque et maléïques (MEIGS, HARRY GIBBS [126], PRIORR [126]). TSCHERNOSHUKOW et KREIN [127] ont obtenu sous pression, à 150°, des éthers, lactones et anhydrides, comme pour les hydrocarbures précédents, mais l'oxydation a lieu principalement sur la chaîne latérale; de plus, ces auteurs ont remarqué qu'un mélange de méthylnaphtalène et de tétraline, s'oxydait d'autant moins que le méthylnaphtalène se trouvait en plus grande quantité.

KRUBER et SCHADE [111] ont mesuré, dans un courant d'oxygène, la température d'inflammation du méthylnaphtalène, et l'ont trouvée égale à 590°. Enfin, rappelons que, par définition, l' α -méthylnaphtalène correspond au zéro de l'échelle de cétène, ce qui donne environ 150 comme nombre d'octane, en extrapolant selon une loi linéaire.

Tous ces travaux montrent la grande résistance de ce composé à l'oxydation à basse température, ainsi que le laissait prévoir sa structure chimique.

Nous n'avons jamais observé d'oxydation au-dessous de 300°; à partir de cette température, il se forme des fumées blanches continues, dont la densité augmente avec le chauffage. L'inflammation à haute température a été obtenue à 600° pour un mélange gazeux titrant 10 % de méthylnaphtalène et 60 % d'oxygène.

CÉTÈNE

AFFERNI [128] a réalisé l'oxydation du cétène par l'air, à partir de 50° et observé la formation CO, CO₂, de produits de polymérisation et de l'acide pentadécylique CH³-(CH₂)¹³-CO₂H, sans rencontrer de peroxydes. ARDITTI [129], MICHAŁOWA et NEUMANN [130] étudièrent la réaction de combustion du cétène au point de vue cinétique.

Le court délai d'inflammation au moteur, correspondant à une valeur négative du nombre d'octane, fait prévoir une très grande oxydabilité du cétène aux basses températures.

Le tableau IV résume un certain nombre d'expériences faites sur la combustion de l'hexadécène en utilisant un débit (air + oxygène) de 4 l/h. Avec les mélanges faiblement carburés, les inflammations sont aussi très violentes, mais leur caractère explosif décroît rapidement pour de plus fortes concentrations en cétène. Les flammes sont plus espacées qu'avec le décahydronaphtalène, indiquant une plus longue période d'induction. Au-dessus de la limite T₂, nous avons pu observer quelquefois l'apparition de « flammes froides » bleues, se propageant en sens contraire des gaz et prenant naissance dans des parties du tube à combustion de plus en plus voisines de l'entrée, à mesure que la température s'élevait; ces flammes sont, comme les flammes chaudes, accompagnées de poussées de fumées.

En général, les produits bruns d'oxydation sont moins abondants que pour la décaline, et les fumées plus fréquentes, ce qui décèle une dégradation plus poussée de la molécule. Les températures dites de « fin de première oxydation » correspondent à la disparition des fumées et la formation de produits bruns cesse vers 330°. L'apparition de noir de fumée a lieu vers 8 ou 9 % de cétène, mais ne s'observe que très rarement.

Le deuxième mécanisme d'oxydation débute à 370° et l'inflammation se produit à des températures nettement plus élevées que pour la décaline.

TABLEAU IV
CÉTÈNE PUR

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPÉRATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	C ¹⁶ H ³²	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
1	0,3	52,5	47,2	262		néant	néant		
2	0,3	68,3	31,4	258		néant	néant		
3	0,3	76,1	23,6			252			
4	0,6	36,6	62,8	260		néant	néant		
5	0,6	38,6	60,8	264		néant	néant		
6	0,6	40,5	58,9			276	284		
7	0,9	28,6	70,5	266		néant	néant		
8	0,9	30,6	68,5			262	286		
9	0,9	32,5	66,6	262	300	262	294		
10	1,2	24,8	74,0	260	284	néant	néant		
11	1,2	28,7	70,1	264	284	268	276		
12	1,2	30,6	68,2			252	280		
13	2,2	26,4	71,4	260	278	260	262		
14	2,2	28,3	69,5			250	284		
15	3,4	26,2	70,4	254	270	néant	néant		
16	3,4	28,2	68,4			250	270		
17	4,1	27,6	68,3	248	265	néant	néant	370	> 660
18	4,1	29,4	66,5			250	276		
19	4,1	30,4	65,5			238	286	388	> 640
20	7,5	32,3	60,2	238		néant	néant		
21	7,5	34,1	58,4	240	274	240	250		
22	9,3	33,4	57,3	240	266	néant	néant		
23	9,3	37,1	53,6			238	240		
24	10,3	36,5	53,2	232	274	néant	néant		
25	10,3	38,3	51,4			230	244		

Le domaine des températures de première inflammation est voisin de celui du décahydronaphtalène dans le cas des faibles concentrations en combustible, mais une augmentation de la teneur en cétène l'abaisse assez fortement; cependant, la formation de fumées révèle toujours une sévère oxydation jusqu'à 280°. Enfin on observe aussi un élargissement de ce domaine par une augmentation de la concentration en oxygène.

La figure 3 montre le domaine des concentrations permettant l'inflammation. La courbe présente l'allure générale de celles de la décaline : accroissement linéaire de l'inflammabilité jusqu'à 1 % environ de cétène et maximum pour 2,5 % de combustible, la concentration critique d'oxygène étant de 26 %. De même, une augmentation de la teneur en hydrocarbure au-dessus de la teneur critique diminue lentement l'inflammabilité.

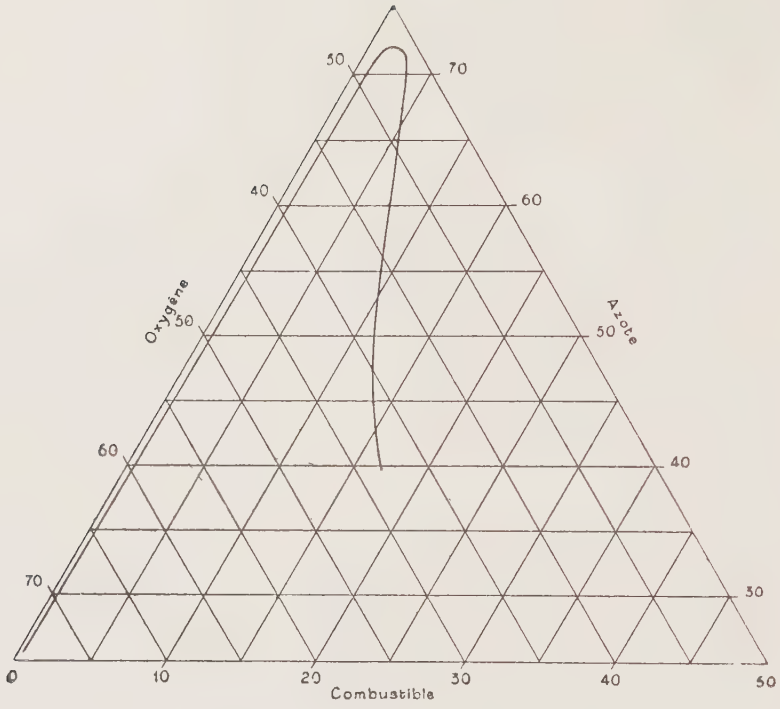


Fig. 3
Domaine d'inflammation du céleène.

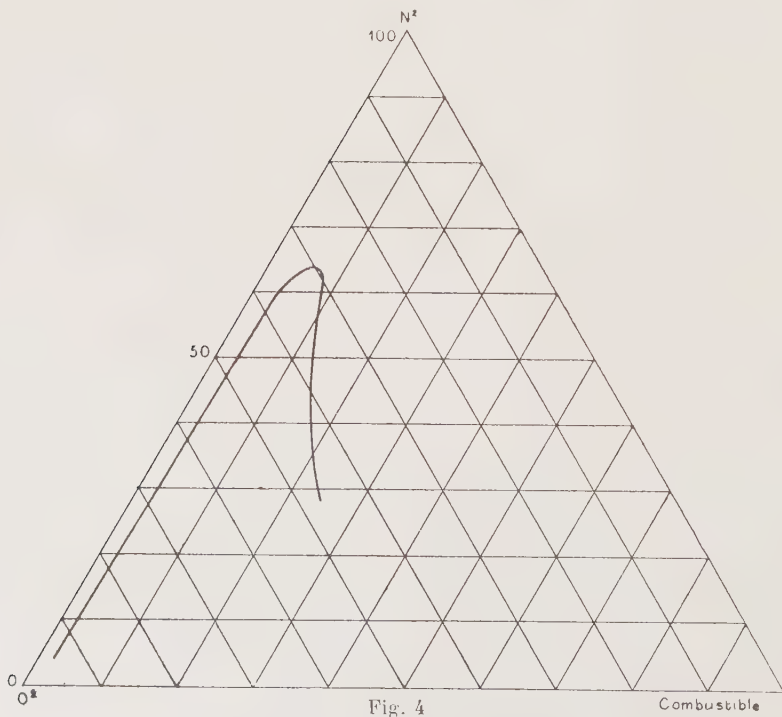


Fig. 4
Domaine d'inflammation du dipentène.

DIPENTÈNE

Les températures d'inflammation du dipentène n'avaient jamais été étudiées jusqu'ici. L'oxydation par l'air, accélérée par la lumière (BROOKS [131]), est, d'après DUPONT [132], catalysée par les produits résiduels; il se forme, par oxydation sur le noyau, le carvéol, puis la carvone et la dégradation conduit à la formaldéhyde (BLUMANN [133], NAVES [133]). Le taux de compression critique est de 5,9 contre 3,6 pour la décalkine.

TABLEAU V
DIPENTÈNE PUR

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	C ¹⁰ H ¹⁶	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
1	1,5	51,8	46,7	230		néant	néant		>500
2	1,5	71,2	27,3	210	370	néant	néant	400	530
3	2,1	63,2	34,7	260		néant	néant		510
4	2,1	70,9	27,0	240		néant	néant		
5	2,1	78,5	19,4	230		néant	néant		500
6	2,1	86,3	11,6	210		302			
7	2,9	28,1	69,0	270	380	néant	néant		590
8	2,9	35,7	61,4	260		néant	néant		488
9	2,9	39,6	57,5	260		néant	néant		476
10	2,9	43,4	53,7	250		néant	néant		390
11	2,9	47,3	48,8	250		310		Pas d'interruption	
12	2,9	51,1	46,0	250		288		Pas d'interruption	
13	4,8	27,0	69,2	250		néant	néant	460	>660
14	4,8	31,3	63,9	240		néant	néant		480
15	4,8	34,8	60,4			296	302		404
16	4,8	38,7	56,5	240		284		Pas d'interruption	
17	4,8	42,5	52,7			280		Pas d'interruption	
18	6,3	27,0	66,7	250		néant	néant		
19	6,3	30,7	63,0	250		298	300		
20	10,5	32,9	56,6	240		néant	néant	450	
21	10,5	36,4	53,1			258	280		
22	10,5	39,9	49,6			254	280		
23	19,5	41,9	38,6	250		néant	néant		>650
24	19,5	45,1	35,4	252	320	256	280		580
25	19,5	48,3	32,2			252	278		530
26	19,5	51,5	29,0			242	282		510

Le tableau V et la figure 4 donnent les résultats obtenus dans l'inflammation du dipentène. Le début de l'oxydation, révélé par la formation de produits bruns, est abaissé par une augmentation de la teneur en oxygène. Lorsque

l'inflammation n'a pas lieu, la disparition de ces produits se fait vers 370° . Cependant, des fumées continues, dont la densité augmente à la température dite de « début de deuxième oxydation », prouvent l'existence de réactions à toute température.

La limite inférieure T_1 est abaissée fortement par augmentation de la teneur en dipentène, et, pour une carburation constante, par augmentation de la concentration en oxygène. Les hydrocarbures précédents présentent le même phénomène, quoique d'une manière moins accentuée.

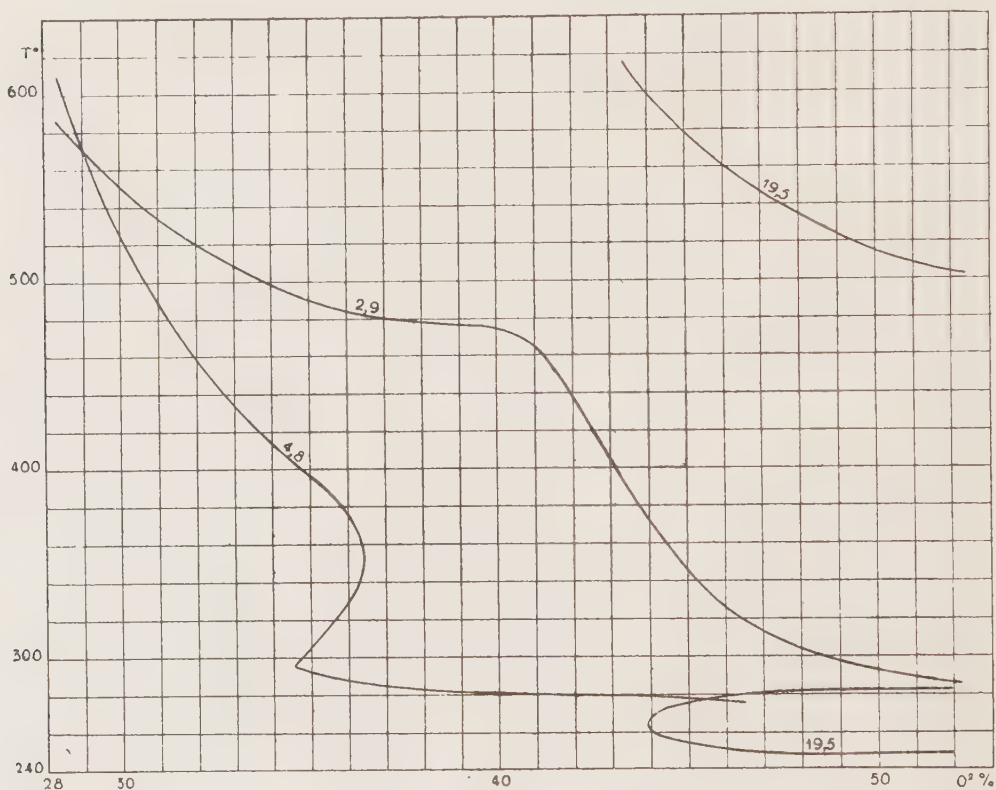


Fig. 5

Températures d'inflammation du dipentène.

La courbe délimitant le domaine d'inflammation ressemble à celle de la décaline et du cétène. Aux faibles concentrations en hydrocarbure, la partie rectiligne indique un rapide accroissement de l'inflammabilité jusqu'à 3 %, puis le maximum est atteint vers 7 %, et la concentration critique d'oxygène correspondante s'établit à 29 %. Une plus forte carburation entraîne une lente décroissance de l'oxydabilité.

Mais le fait particulier présenté par le dipentène réside dans la *disparition de l'interruption* entre les domaines de première et de seconde inflammation, principalement pour les mélanges faiblement carburés. Pour le mélange à 2,9 % de combustible (expériences 7 à 12), l'augmentation de la concentration en

oxygène entraîne un rapide abaissement de la limite de deuxième inflammation T_3 (*fig. 5*), et finalement l'inflammation s'observe dès 288° . Dans ce dernier cas, les premières explosions intéressent tout le tube à combustion, puis les flammes ultérieures débutent en un point de l'enceinte se rapprochant de l'entrée des gaz, pour se limiter, vers 450° , à l'ouverture du tube capillaire.

Pour les mélanges à 4,8 %, la même diminution de T_3 est constatée; avec 60 % d'oxygène (expérience 15), la première inflammation se produit et s'arrête à 302° . A 400° , les flammes réapparaissent et sont limitées à la partie antérieure du tube à combustion, et, à partir de 450° , le mélange s'enflamme dès qu'il pénètre dans l'enceinte chauffée. Mais une plus forte concentration en oxygène entraîne la disparition de la limite T_2 , et, entre 310° et 400° , les gaz sont le siège d'inflammations assez espacées dont le nombre s'accroît à partir de cette température.

Enfin, pour les mélanges les plus carburés, la séparation des deux domaines d'inflammation se fait normalement, mais, au-dessus de 270° , les flammes, lorsqu'elles ont lieu, débutent dès la sortie du tube capillaire.

DICYCLOPENTADIÈNE

Le dicyclopentadiène, dont la présence a été signalée dans les gazolines et les fractions légères de bitume (KRUBER, KETTERMY [134]), se décompose facilement en cyclopentadiène (WASSERMAN, KISTIAKOWSKY [135]); ce dernier se polymérise partiellement dès la température ordinaire. KRONSTEIN et STAUNDIGER [136] remarquent, à 160° , la formation de produits de polymérisation du dicyclopentadiène, condensation facilitée par une oxydation partielle.

En moteur, le dicyclopentadiène se comporte comme un carbure très résistant, son nombre d'octane étant, d'après HOFMANN [124], égal à 81. Ceci laisse supposer une faible oxydabilité aux basses températures.

Nos recherches ont porté sur les mélanges contenant de 3 à 30 % d'hydrocarbure; quelle que fût la concentration en oxygène, l'inflammation au-dessous de 300° n'a jamais eu lieu. Entre 230° et 280° , la formation de produits bruns, et surtout de fumées abondantes, révèle une forte oxydation. La température de début de seconde oxydation se situe vers 370° pour les mélanges faiblement carburés et 300° pour les plus fortes teneurs en combustible. Enfin, l'inflammation à haute température se produit souvent dès 450° , entraînant la formation de noir de fumée jusqu'à 500° .

2-2-4-TRIMÉTHYLPENTANE

Toutes les recherches faites sur l'oxydation de l'isooctane révèlent la grande inertie de ce composé. La combustion en courant gazeux, faite par BEATTY, EDGAR et DYKSTRA [53, 25], n'indique pas d'oxydation nette avant 400° et l'inflammation se produit vers 500° . De plus, en mélange avec un autre hydrocarbure,

ce composé se présente comme un inhibiteur tout en subissant une oxydation induite. De même, MAMAN [137], ESTRADÈRE [21], ainsi que JOST et ROHRMAN [57], ne décèlent pas d'oxydation notable avant 450°. TOWNEND [59] a tracé la courbe d'inflammation du triméthylpentane, limitant un domaine beaucoup plus réduit que celle de l'octane-n. Enfin, PAILLARD [138] signale l'action remarquablement faible de l'ozone sur cet hydrocarbure.

LOVELL, CAMBELL et BOYD [94] obtiennent un taux critique de compression égal à 8, voisin de celui du propane, et caractérisent son rôle antidétonant.

Les mélanges triméthylpentane-oxygène-azote ont été étudiés pour des teneurs en hydrocarbure variant de 1 % à 15 %. Même en l'absence de gaz inerte, l'oxydation ne s'observe pas avant 300° et reste extrêmement faible jusqu'à 450° : produits bruns très peu abondants, pas de fumée. La combustion vive débute généralement au-dessus de 500° et l'augmentation de la concentration en oxygène abaisse la température de début d'inflammation, comme pour les composés précédemment étudiés.

CHAPITRE III

INFLAMMATION DES MÉLANGES BINAIRES D'HYDROCARBURES

A part le système cétène-dipentène, tous les mélanges binaires étudiés sont constitués par un hydrocarbure susceptible de s'enflammer au-dessous de 300° , le décahydronaphtalène ou le cétène, et par un composé dont la première oxydation ne conduit pas à l'inflammation, c'est-à-dire le tétrahydronaphtalène, le dicyclopentadiène, l' α -méthylnaphtalène ou le triméthylpentane. Chacun de ces quatre derniers constituants a été additionné de proportions variables de décaline ou de cétène et les domaines de concentrations permettant la première inflammation ont été tracés pour diverses compositions des mélanges ainsi obtenus.

Pour chacun d'eux, nous examinerons d'abord le mélange à base de décaline, puis celui contenant du cétène; enfin, dans le chapitre suivant, nous verrons quelles conclusions permet l'étude des courbes d'inflammation, au point de vue de l'interaction des hydrocarbures lors de la combustion.

DÉCALINE-TÉTRALINE

Les combustibles mixtes examinés correspondent à des fractions molaires en décaline égales à 0,90, 0,75, 0,50, 0,25 et 0,10. Avec chacun d'eux, nous avons recherché les domaines de concentration et de température pour lesquels le mélange gazeux s'enflamme, en opérant comme avec les hydrocarbures purs. Les différents domaines de concentrations permettant l'inflammation des systèmes oxygène-azote-combustible ainsi formés, sont représentés par les courbes 2 à 6 de la figure 6; la courbe 1 donne la région d'inflammation de la décaline pure.

Pour des concentrations suffisantes en tétrahydronaphtalène, une première oxydation s'observe de 120° à 200° ; la décaline ne présente donc pas d'action inhibitrice nette sur les réactions de la tétraline à basse température. A partir de 260° environ, le décahydronaphtalène s'oxyde, et les produits bruns sont d'autant plus abondants que ce composé se trouve en plus grande quantité dans le mélange binaire. Si le combustible mixte titre plus de 50 % de tétraline, cet

hydrocarbure tend à élever la température de début d'oxydation, mais cette augmentation ne dépasse jamais 20° .

Au-dessus de 280° , la disparition des fumées, ou la diminution des produits bruns, révèle la fin de la première oxydation de la décaline, bientôt suivie de la combustion lente de la tétraline selon le second mécanisme. D'où un abaissement de la température dite de « début de deuxième oxydation », par augmentation de la teneur en tétrahydronaphtalène. En revanche, le début de la deuxième inflammation n'est pas influencé d'une façon nette par la composition du combustible mixte.

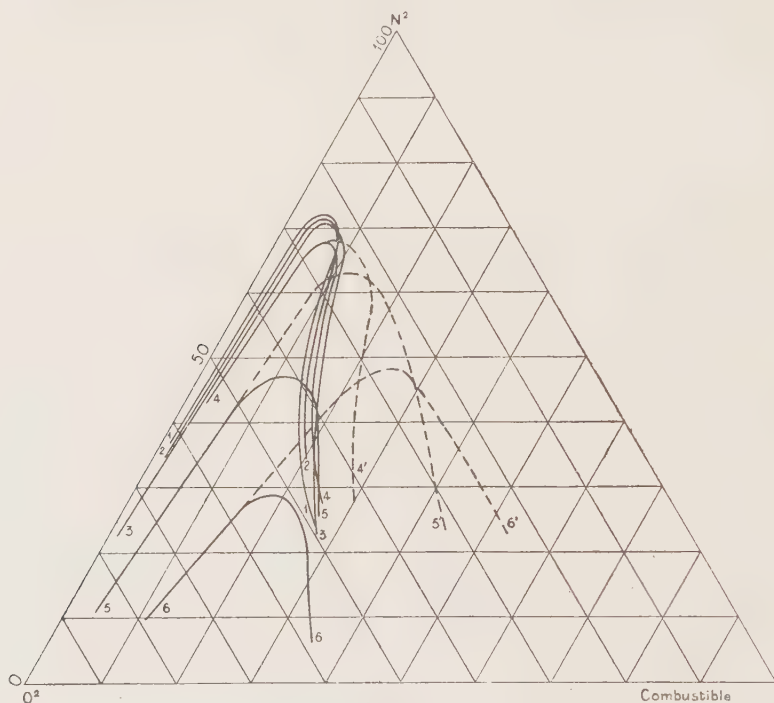


Fig. 6

Domaines d'inflammation des mélanges décaline-tétraline.

Pour l'inflammation à basse température, même ceux des mélanges qui contiennent neuf fois plus de tétraline que de décaline s'enflamment au-dessous de 300° dans un domaine assez vaste de concentration. Les températures maxima et minima correspondantes sont sensiblement indépendantes de la composition du combustible, et s'identifient avec celles de l'inflammation de la décaline pure, soit environ 260° pour le début d'inflammation et 280° comme température limite supérieure. Seuls, les mélanges très riches en tétraline présentent une légère élévation du domaine d'inflammation, de 10° au maximum. Enfin, l'abaissement de T_1 par augmentation de la teneur en hydrocarbure, et l'élargissement de l'intervalle compris entre T_1 et T_2 par élévation de la pression d'oxygène, peuvent aussi s'observer ici. C'est donc l'oxydabilité et l'inflammabilité du carbure le plus oxydable qui prédomine dans ces mélanges.

Même pour les combustibles pauvres en décaline, l'inflammation des mélanges les moins carburés garde un caractère fortement explosif, dès que la concentration en oxygène est juste suffisante pour permettre la déflagration. Avec les systèmes riches en hydrocarbures, la concentration limite en oxygène, pour une teneur donnée de combustible, est toujours moins précise, car des phénomènes de chimie-luminescence s'observent dans les régions du diagramme limitant extérieurement le domaine d'inflammation proprement dit.

Sur la figure 6, définissant les domaines des concentrations pour lesquelles se produit l'inflammation du système oxygène-décaline-tétraline, ont été représentées, en traits interrompus, quelques courbes limites de concentration, calculées à l'aide de la courbe 1 de la décaline pure; elles répondent à l'hypothèse que la tétraline ne participerait pas aux réactions d'inflammation, et n'influerait en rien sur les limites. On voit que, pour chaque combustible mixte examiné, une partie de la courbe expérimentale coïncide avec la courbe calculée correspondante. Cette concordance s'observe pour les plus faibles concentrations en combustible qui permettent la réaction explosive (branche de gauche des courbes 2 à 6); c'est ce que nous avons appelé la limite inférieure d'inflammation. Donc la limite inférieure d'inflammation, pour une pression donnée d'oxygène, croît avec la teneur en tétraline, la concentration en décaline demeurant constante.

Par augmentation de la concentration des hydrocarbures dans le mélange gazeux, les courbes indiquent, pour chaque combustible mixte, l'existence d'une teneur optimum en carburant permettant l'inflammation pour des pressions minima d'oxygène. Cette teneur critique croît avec le pourcentage de la tétraline dans le mélange binaire. Quant à la concentration critique en oxygène correspondante, elle est pratiquement constante (0,23 atm.) tant que le combustible ne titre pas plus de 50 % de tétraline, puis augmente ensuite rapidement pour de plus fortes dilutions de la décaline, comme le montre le tableau suivant où sont données les compositions des mélanges s'enflammant sous la plus faible pression d'oxygène :

TABLEAU VI
CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
DÉCALINE-TÉTRALINE

Fraction molaire de décaline dans le combustible	4	0,90	0,75	0,50	0,25	0,10
Oxygène %.....	23	23	23	24	39,5	50,5
Azote %.....	71	70,5	69,5	68	45,5	26,5
Combustible %.....	6	6,5	7,5	8	15	23

Enfin, avec des concentrations plus fortes en hydrocarbures, le système oxygène-azote-tétraline-décaline est bien moins inflammable que ne l'indiquent les courbes calculées. En effet, pour ces concentrations, les courbes sont situées très près les unes des autres. Ainsi, la limite supérieure d'inflammation, pour une

pression donnée d'oxygène, varie très peu avec la composition du mélange des hydrocarbures.

Nous indiquerons, dans la chapitre IV, les conclusions qu'entraînent ces différentes constatations.

CÉTÈNE-TÉTRALINE

Le second mélange binaire correspond au remplacement du décahydronaphtalène par le cétène, tandis que le tétrahydronaphtalène est conservé comme hydrocarbure non inflammable au-dessous de 300° .

Les résultats obtenus avec les combustibles mixtes contenant des fractions molaires de cétène égales à 0,75, 0,50, 0,25 et 0,10 sont représentées par la figure 7.

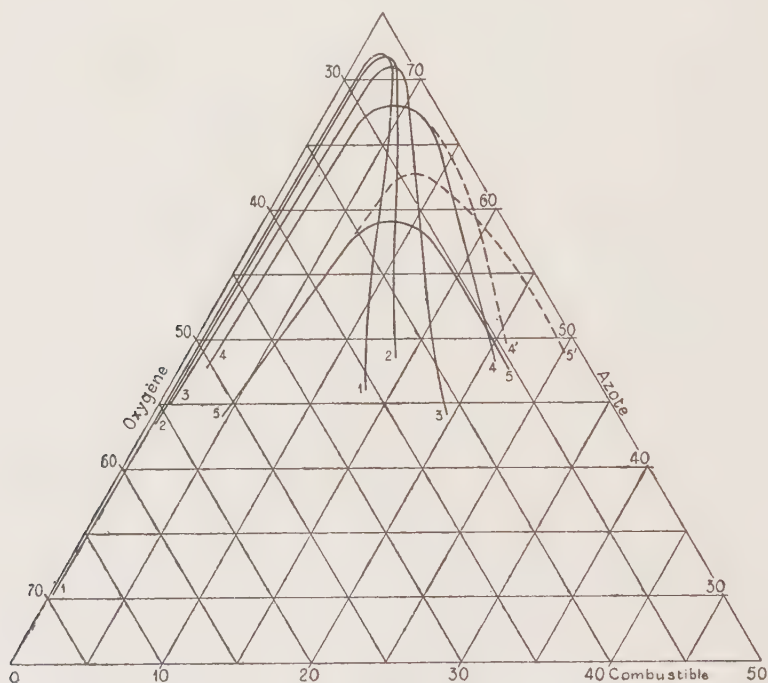


Fig. 7

Domaines d'inflammation des mélanges cétène-tétraline.

Les domaines des températures d'oxydation et d'inflammation sont régis par les mêmes règles que pour les mélanges précédents. Au-dessous de 200° , le cétène ne paraît pas entraver l'oxydation de la tétraline. Entre 200° et 300° , une très forte teneur en tétraline élève d'environ 10° les températures d'oxydation et d'inflammation du cétène. Comme avec le cétène pur, un accroissement de la teneur en combustible abaisse T_1 et T_2 , tandis qu'une augmentation de la concentration d'oxygène élargit le domaine des températures de première inflammation.

Le caractère explosif des réactions pour les mélanges faiblement carburés n'est pas influencé par la présence de l'hydrocarbure le moins oxydable. La formation de noir de fumée s'observe, principalement pour les mélanges riches en tétraline, au voisinage de la concentration critique en combustible. La diminution du délai d'inflammation par élévation de la température, a pu être observée dans certains cas au-dessous de 300° ; de même, lorsque le deuxième mécanisme d'oxydation entraîne la formation de flammes au-dessous de 450° , la réaction explosive est précédée d'une période d'induction qui diminue à mesure que la température augmente. Enfin, l'abaissement rapide de T_3 par accroissement de la concentration en oxygène, a été nettement vérifié.

Les courbes en pointillé du diagramme limitent les domaines d'inflammation des mélanges à 75 % et 90 % de tétraline, calculés en admettant que seul le cétène est oxydé, l'hydrocarbure le moins oxydable se comportant comme une vapeur inerte; ces courbes sont déduites de la courbe 1 de l'hexadécène pur. Avec les combustibles mixtes titrant moins de 75 % de tétraline, les domaines calculés correspondent à ceux obtenus expérimentalement.

Dans tous les cas, les courbes calculées et observées coïncident si le mélange gazeux est faiblement carburé. Par conséquent, pour une pression donnée d'oxygène, la limite inférieure d'inflammation correspond à une concentration constante en cétène, quelle que soit la teneur en tétraline du mélange binaire.

Avec les mélanges plus fortement carburés, le maximum d'inflammabilité est aussi atteint pour une concentration en cétène que la présence de la tétraline n'influence nullement, tant que le combustible ne contient pas plus de 75 % de l'hydrocarbure le moins inflammable. Dans les mêmes conditions, le pourcentage critique en oxygène permettant l'inflammation demeure égal à 26 % et croît ensuite lentement pour les très fortes teneur en tétraline.

Enfin, avec les concentrations élevées en hydrocarbures, le domaine d'inflammation varie très fortement avec la composition du mélange binaire. Jusqu'au mélange contenant 50 % de tétraline, les courbes obtenues expérimentalement coïncident avec les courbes calculées. La limite supérieure d'inflammation croît donc avec la teneur en tétraline, de telle sorte que la concentration maxima en cétène demeure constante pour une pression donnée d'oxygène. Avec les mélanges contenant un plus grand pourcentage de l'hydrocarbure le moins oxydable, le domaine d'inflammation est un peu plus étroit que celui correspondant à l'hypothèse d'une non-intervention de la tétraline.

Nous retrouvons donc, pour ce combustible mixte, certains faits obtenus avec le premier système étudié. Mais les phénomènes, variant d'un mélange à l'autre, conduisent à des conclusions partiellement différentes, comme nous le verrons dans le chapitre IV.

DÉCALINE-DICYCLOPENTADIÈNE

Après les deux mélanges à base de tétraline, notre étude s'est portée sur les systèmes décaline-dicyclopentadiène et cétène-dicyclopentadiène.

Les trois constituants possèdent, ici, des structures chimiques très différentes.

Comme la tétraline, le dicyclopentadiène est incapable de s'enflammer, à l'état pur, au-dessous de 300° . Cependant, il faut noter que sa première oxydation se produit entre les mêmes températures que pour la décaline ou le cétène, tandis que le tétrahydronaphtalène ne subit aucune oxydation appréciable entre 250° et 300° .

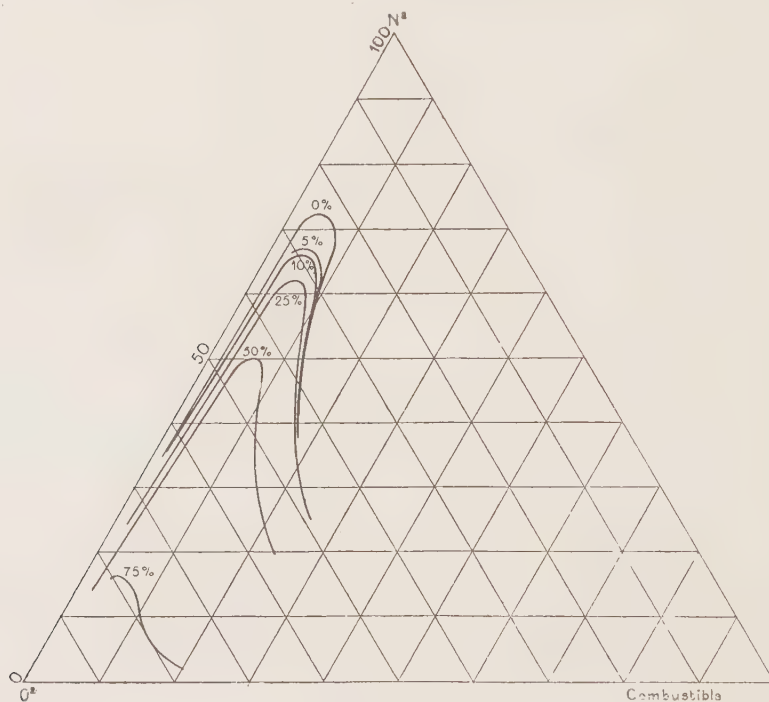


Fig. 8

Domaines d'inflammation des mélanges décaline-dicyclopentadiène.

La combustion des mélanges de dicyclopentadiène et de décaline présente certaines analogies avec celle du système tétraline-décaline. Comme ce dernier, les températures minima et maxima de la première inflammation ne dépendent pas de la composition du combustible, sauf pour les très fortes concentrations de dicyclopentadiène; celles-ci ont pour effet d'élever le domaine des températures d'inflammation légèrement au-dessus de celui de la décaline pure. De même, le caractère explosif de l'inflammation des mélanges faiblement carburés est conservé et s'étend aux fortes concentrations en combustible dans le cas des teneurs élevées en dicyclopentadiène, par suite de la forte pression d'oxygène nécessaire à l'inflammation. La formation de noir de fumée s'observe plus fréquemment que pour la tétraline, principalement avec les fortes proportions en hydrocarbures.

Sur le diagramme de la figure 8 sont représentés les domaines de concentration permettant l'inflammation pour les combustibles dont les fractions molaires en décaline sont égales à 1,0, 0,95, 0,90, 0,75, 0,50, et 0,25. Comme dans le cas tétraline-décaline, l'étude de ces courbes montre qu'à la limite inférieure d'inflammation la réaction explosive, sous une pression donnée d'oxygène, exige une concentration minimum constante en décaline, quelle que soit la composition du combustible mixte.

En revanche, alors que les combustibles contenant 90 % de tétrahydronaphtalène sont inflammables, dès que la concentration en dicyclopentadiène dépasse 75 % l'inflammation ne peut plus être observée, quelle que soit la pression d'oxygène dans le mélange gazeux. De plus, l'oxydation lente hors du domaine d'inflammation se révèle beaucoup plus faible que pour les mélanges examinés précédemment.

La concentration critique en oxygène croît très rapidement quand on substitue progressivement le dicyclopentadiène à la décaline, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU VII
CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
DÉCALINE-DICYCLOPENTADIÈNE

Fraction molaire de dicyclopentadiène dans le combustible	0	0,50	0,10	0,25	0,50	0,75
Oxygène %	23	27	28,5	31,5	44	78
Azote %	71	66,5	65	61,5	49	14,5
Combustible %	6	6,5	6,5	7	7	7,5

Ces résultats montrent que de très petites quantités de dicyclopentadiène élèvent nettement la concentration minimum en oxygène nécessaire à la réaction explosive au-dessous de 300°, alors que la tétraline est incapable d'agir de même.

Enfin, les mélanges gazeux présentant une concentration en hydrocarbures supérieure à la teneur critique se comportent différemment des mélanges correspondants contenant de la tétraline. Si, jusqu'à une concentration en dicyclopentadiène de 25 % dans le combustible mixte, la limite supérieure d'inflammation demeure pratiquement constante sous une pression donnée d'oxygène, elle diminue rapidement pour de plus fortes dilutions du décahydronaphtalène.

CÉTÈNE-DICYCLOPENTADIÈNE

Nos expériences ont porté sur les mélanges cétène - dicyclopentadiène titrant respectivement 90 %, 75 %, 50 %, 25 % et 10 % de cétène; la figure 9 donne les domaines de concentration où l'inflammation est possible pour les différents systèmes oxygène-azote-combustible mixte, ainsi obtenus.

L'introduction d'une proportion notable du carbure le moins oxydable provoque une élévation des températures limites d'inflammation. L'abaissement de ces limites par augmentation de la teneur en combustible, constaté avec le cétène pur, est conservé ici; de même, les inflammations des mélanges faiblement carburés gardent un caractère explosif. Les systèmes titrant plus de 13 % d'hydrocarbures ne donnent que des flammes peu lumineuses et les recherches dans cette région ne pourraient être poursuivies avec une précision suffisante.

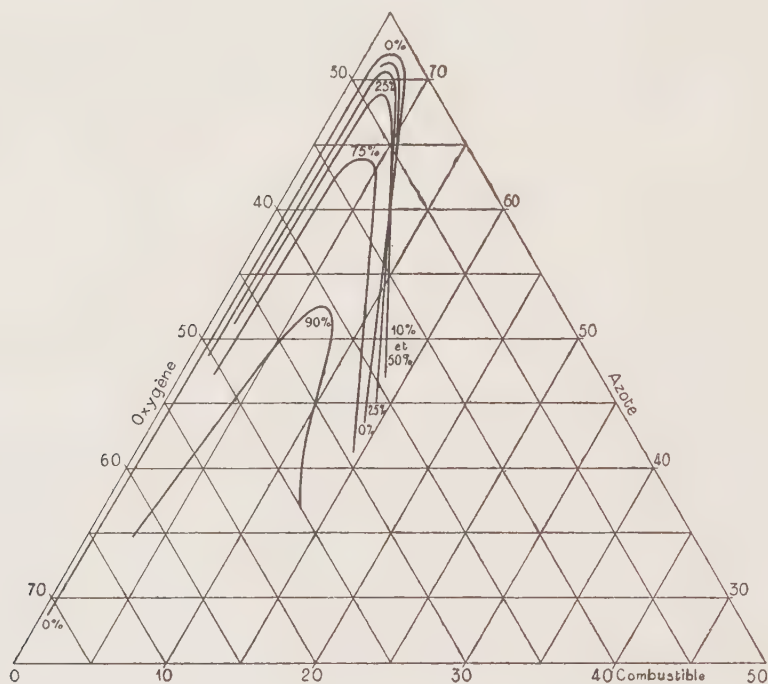


Fig. 9

Domaines d'inflammation des mélanges cétène-dicyclopentadiène.

La formation de noir de fumée ne s'observe d'une manière habituelle qu'avec les mélanges binaires riches en dicyclopentadiène. Nous avons constaté, d'autre part, que les produits déposés sur les parois du tube à combustion par le passage des gaz, jouaient un rôle accélérateur sur les réactions d'oxydation; par suite, toutes les expériences sur de tels mélanges ont été précédées d'un nettoyage de l'enceinte à combustion par un courant d'air chaud. Pour les fortes concentrations, ces produits ne possèdent aucune action notable sur l'inflammation, et n'entraînent que la formation de fumées abondantes. Cette action catalytique n'avait pas été décelée pour les mélanges précédents.

Le diagramme 9, représentant les domaines de concentration, offre une grande similitude avec celui du mélange décaline-dicyclopentadiène. En premier lieu, pour les mélanges faiblement carburés, la limite inférieure d'inflammation

correspondant à une même pression d'oxygène augmente d'autant plus que le combustible contient une plus grande quantité de dicyclopentadiène. Cette augmentation correspond à une concentration constante en cétène dans le mélange gazeux.

D'autre part, la concentration en combustible du mélange critique augmente peu avec la quantité de dicyclopentadiène contenue dans le mélange binaire; il en est de même pour le système décaline-dicyclopentadiène. En revanche, la pression critique d'oxygène ne croît que très lentement, tout au moins avec les combustibles mixtes à teneur en cétène supérieure à 25 %, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU VIII
CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
CÉTÈNE-DICYCLOPENTADIÈNE

Fraction molaire du cétène dans le combustible.....	1	0,90	0,75	0,50	0,25	0,10
Oxygène %.....	26	26,5	27	28,5	32	40,5
Azote %.....	71,5	71	70,5	68,5	63,5	52,5
Combustible %.....	2,5	2,5	2,5	3	4,5	7

Avec les mélanges fortement carburés, les courbes donnant les limites supérieures d'inflammation sont très voisines les unes des autres pour des teneurs en dicyclopentadiène inférieures à 75 %. Avec des pourcentages plus forts, on observe le même phénomène qu'avec les mélanges décaline-dicyclopentadiène contenant moins de 75 % de décaline : les courbes ne rejoignent plus celle du cétène pur et le domaine d'inflammation se trouve réduit dans la région des fortes concentrations en combustible.

DÉCALINE- α -MÉTHYLNAPHTALÈNE

La troisième série de combustibles mixtes est constituée par les mélanges à base d' α -méthylnaphtalène. Rappelons que ce composé, pris à l'état pur, ne révèle aucune oxydation appréciable au-dessous de 300°.

Nous avons recherché les limites inférieures d'inflammation des mélanges binaires décaline-méthylnaphtalène dont les fractions molaires de ce dernier constituant étaient égales à 0,10, 0,25, 0,50, 0,75 et 0,90. Le dernier mélange est, du reste, incapable de s'enflammer, même avec une pression d'oxygène de 1 atm. La figure 10 représente les domaines d'inflammation de ces combustibles mixtes, les courbes en traits interrompus correspondant aux concentrations limites calculées, comme précédemment, dans l'hypothèse que le carbure le moins oxydable se comporterait comme un gaz inerte.

La présence de l' α -méthylnaphtalène n'influe pas sur le domaine des températures d'explosion, qui restent fixes même pour une forte concentration de cet hydrocarbure. En l'absence d'inflammation, l'oxydation du mélange se révèle très

faible. De plus, les explosions donnent très souvent naissance à la formation de noir de fumée; ce phénomène dénonce une combustion incomplète des hydrocarbures.

L'étude du diagramme 10 montre que, jusqu'à 25 % de méthylnaphtalène, les parties des courbes expérimentales et des courbes calculées, définissant les limites inférieures d'inflammation, se superposent exactement. Il n'en est plus de même si le mélange binaire contient des proportions plus grandes de l'hydrocarbure le moins oxydable; dans ces conditions, pour une pression donnée d'oxygène, la limite réelle d'explosion correspond à une concentration en décaline plus forte que la limite calculée en supposant que le méthylnaphtalène se comporte comme un gaz inerte. C'est donc que cet hydrocarbure s'oppose à la combustion du décahydronaphtalène,

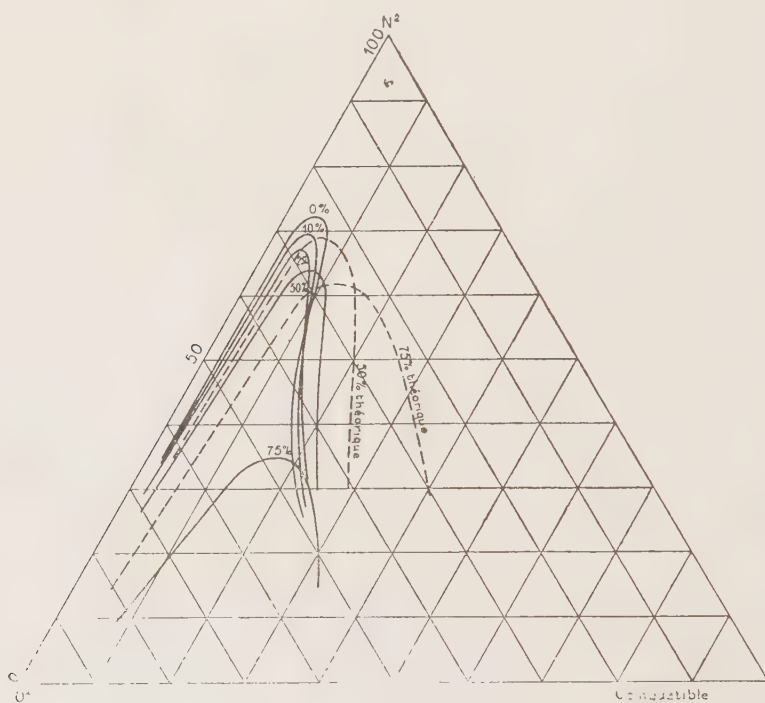


Fig. 10

Domaines d'inflammation des mélanges décaline-méthylnaphtalène.

Avec des mélanges plus fortement carburés, le point critique est atteint pour des concentrations en combustible croissant avec la teneur en méthylnaphtalène dans le mélange binaire. En même temps, la concentration critique en oxygène croît, ainsi que le montre le tableau ci-après, de telle sorte que le combustible mixte à 90 % de méthylnaphtalène ne peut plus s'enflammer, quelle que soit la concentration du comburant dans le mélange gazeux.

TABLEAU IX
CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
DÉCALINE-MÉTHYLNAPHTALÈNE

Fraction molaire de décaline dans le combustible.....	4	0,90	0,75	0,50	0,25
Oxygène %.....	23	25,5	27,5	28	45
Azote %.....	71	68	65,5	62	33
Combustible %.....	6	6,5	7	10	22

Il faut remarquer, cependant, que le combustible à 75 % de l'hydrocarbure le moins oxydable possède encore un assez vaste domaine d'explosion.

Les mélanges contenant une forte proportion d'hydrocarbures présentent, au contraire, une limite supérieure d'inflammation plus élevée que celle de la décaline, pour une même pression d'oxygène. Les courbes expérimentales viennent s'intercaler entre celle de la décaline et la courbe théorique correspondante; ce phénomène est particulièrement net pour le mélange binaire à 50 % de méthylnaphtalène. Enfin, les mélanges les plus fortement carburés présentent des concentrations maxima, qui tendent vers une limite ne dépendant plus de la composition du combustible mixte.

CÉTÈNE- α -MÉTHYLNAPHTALÈNE

Ce combustible mixte a été étudié à partir des mélanges renfermant respectivement 10 %, 25 %, 50 %, 75 % et 90 % de méthylnaphtalène. Les différents domaines d'inflammation sont tracés sur la figure 11.

Les diverses remarques au sujet des températures d'inflammation peuvent être reprises ici. En particulier, le mélange à 90 % de cétène montre un fort élargissement de l'intervalle compris entre les limites T_1 et T_2 , par augmentation de la pression d'oxygène; mais, au-dessus de 280°, pour les mélanges à 0,6 % d'hydrocarbures, les flammes sont localisées vers l'entrée du tube à combustion, indiquant une très faible période d'induction. De plus, pour de très fortes teneurs en oxygène, la limite inférieure T_3 de deuxième inflammation peut atteindre 370°, et jusqu'à 400° les flammes intéressent une partie assez étendue de l'enceinte chauffée. Ces faits sont à rapprocher de ceux constatés pour le dipentène avec les systèmes faiblement carburés.

Principalement avec les fortes teneurs en méthylnaphtalène, les produits bruns ne se forment qu'en faible quantité, diminuant dès 300°, tandis que les fumées sont abondantes. Sauf dans le cas du mélange ne contenant que 10 % de cétène, les explosions ne donnent que rarement naissance à du noir de fumée, contrairement à ce qui avait été observé pour le mélange précédent. L'influence

catalytique des dépôts bruns sur les parois du tube à combustion s'observe ici, comme pour le mélange cétène-dicyclopentadiène.

Les domaines d'inflammation présentent certains caractères communs avec ceux des mélanges correspondants à base de décaline. Dans le cas des combustibles contenant 10 %, 25 %, et 50 % de cétène, les limites inférieures d'inflammation calculées se confondent avec les limites expérimentales. Mais, si le cétène est plus dilué, le diagramme montre une diminution de l'inflammabilité, et, pour une pression donnée d'oxygène, la formation de flammes exige une concentration en cétène d'autant plus grande que le méthylnaphtalène se trouve en plus forte proportion dans le combustible mixte.

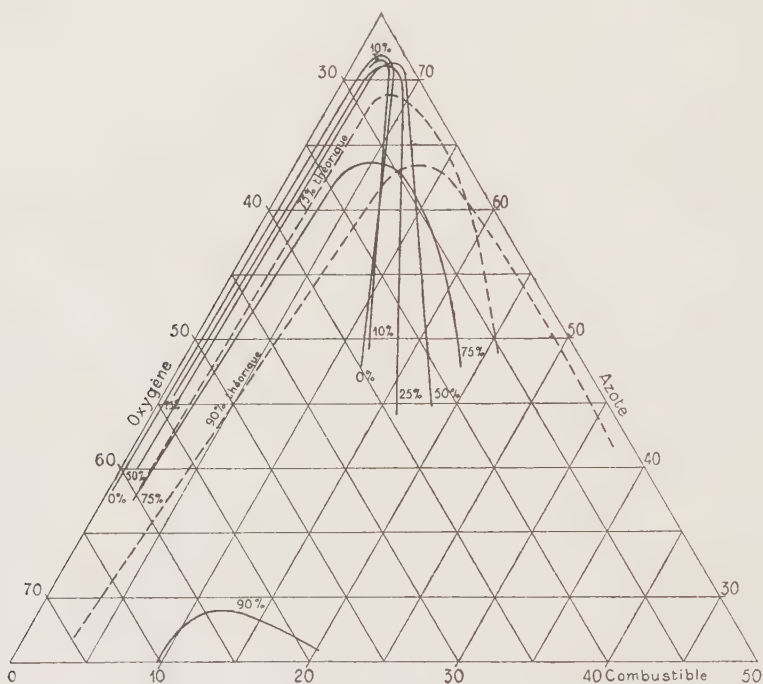


Fig. 11

Domaines d'inflammation des mélanges cétène- α -méthylnaphtalène.

Jusqu'à une teneur de 50 % du carbure le moins oxydable, le maximum d'inflammabilité correspond à une carburation et à une pression d'oxygène sensiblement égales à celles du cétène pur. Avec une plus forte dilution de l'hexadécène, la teneur critique en hydrocarbures et la concentration minima en oxygène croissent très rapidement, ainsi que le montre le tableau ci-après. (Voir p. 45.)

Pour les mélanges gazeux plus fortement carburés, les domaines d'inflammation obtenus expérimentalement sont superposables à ceux calculés, tant que la concentration en cétène n'est pas inférieure à celle du méthylnaphtalène. Au contraire, les combustibles mixtes à 75 % et 90 % de l'hydrocarbure le moins oxydable, présentent des courbes se situant entre celle du cétène et les courbes obtenues en considérant le méthylnaphtalène comme une vapeur inerte.

TABLEAU X

CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
CÉTÈNE-MÉTHYLNAPHTALÈNE

Fraction molaire de cétène dans le combustible.....	1	0,90	0,75	0,50	0,25	0,10
Oxygène %.....	26	26	26	26	29,5	50
Azote %.....	71,5	71,5	71	70,5	64,5	25
Combustible %.....	2,5	2,5	3	3,5	9	20

DÉCALINE-ISOOCTANE

La dernière série de mélanges binaires, constitués par un hydrocarbure inflammable au-dessous de 300° et un composé dont la première oxydation n'entraîne jamais la combustion vive, renferme le 2-2-4-triméthylpentane comme constituant le moins oxydable.

Les combustibles mixtes étudiés contiennent respectivement 75 %, 50 %, 25 % et 10 % de décaline. La formation de produits bruns est, en général, très faible, et, avec des teneurs en isooctane supérieures à 50 %, il devient impossible de fixer une température de début d'oxydation pour les mélanges faiblement carburés. De même, les dépôts bruns qui recouvraient habituellement l'intérieur de l'enceinte à combustion sont ici très peu abondants. En revanche, avec les mélanges gazeux à forte proportion d'hydrocarbures, des pressions d'oxygène insuffisantes pour conduire à l'explosion donnent naissance à des flammes froides bleues assez lumineuses, accompagnées de poussées de fumée. Des remarques faites sur le cétène hors du domaine d'inflammation, il résulte que les carbures acycliques engendrent les flammes froides avec beaucoup plus de facilité que les composés naphthaléniques.

Dans le diagramme 12, nous avons toujours déterminé les courbes par le changement très net de couleur de la flamme, qui passe du bleu au jaune lorsqu'il pénètre dans le domaine d'inflammation proprement dite. Pour les mélanges fortement carburés, quoique la vitesse des flammes chaudes soit très supérieure à celle des flammes froides, il nous a été possible de contrôler la propagation de la combustion en sens contraire des gaz; de plus, le phénomène lumineux débute fréquemment vers le centre du tube à combustion, faisant ainsi vérifier que l'absence d'inflammation n'est pas due à une trop grande période d'induction, tout au moins pour de tels mélanges.

Avec les systèmes ne renfermant que peu d'hydrocarbures, le caractère explosif de la combustion est conservé. Les variations habituelles des températures limites T_1 et T_2 sont observables aussi dans ce cas, et la formation de noir de fumée est comparable à celle obtenue pour les mélanges décaline-tétraline.

La figure 12 montre que la limite inférieure d'inflammation varie de telle sorte que la concentration minima en décaline reste constante pour une pression donnée d'oxygène.

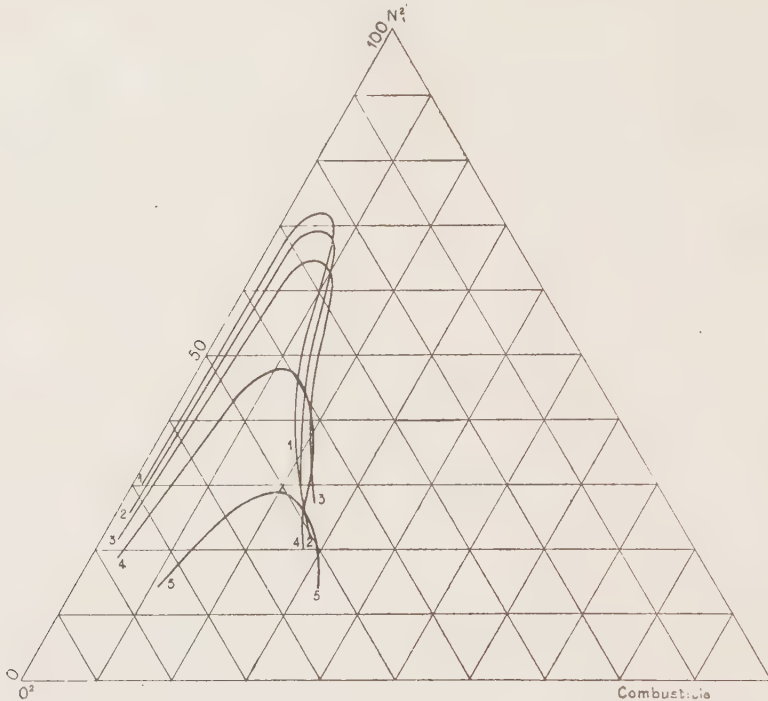


Fig. 12

Domaines d'inflammation des mélanges décaline-isooctane.

Les teneurs critiques en combustible et en oxygène ne varient que lentement avec la composition du mélange binaire, tant que celui-ci ne titre pas plus de 50 % d'isooctane. Avec de plus grandes dilutions de la décaline, la concentration critique croît rapidement et le tableau suivant, donnant la constitution des systèmes gazeux les plus inflammables, présente une grande ressemblance avec le tableau correspondant pour le combustible décaline-tétraline.

TABEAU XI

CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
DÉCALINE-ISOOCTANE

Fraction molaire de décaline dans le combustible.....	1	0,75	0,50	0,25	0,10
Oxygène %.....	23	24	27,5	39,5	48,5
Azote %.....	71	68	63,5	45,5	27
Combustible %.....	6	8	9	15	24,5

Avec les mélanges fortement carburés, les courbes limitent des domaines d'inflammation légèrement plus étendus que celui de la décaline pure, mais ne s'écartant toujours que très peu les uns des autres.

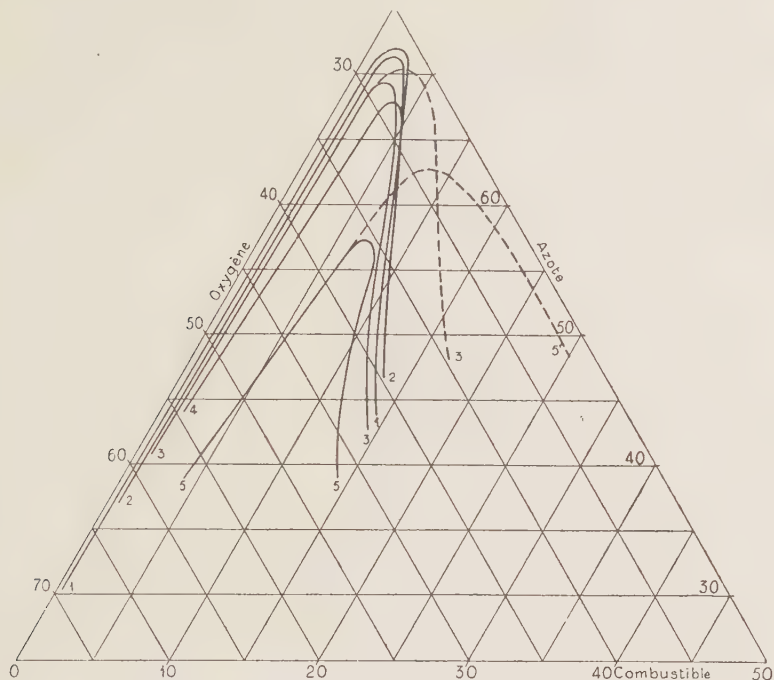


Fig. 13

Domaines d'inflammation des mélanges cétène-isooctane.

CÉTÈNE-ISOOCTANE

Ce mélange binaire est le seul constitué par deux hydrocarbures aliphatiques.

La figure 13 définit les domaines d'inflammation des combustibles mixtes renfermant respectivement 75 %, 50 %, 25 % et 10 % d'hexadécène.

Pour tous les systèmes gazeux étudiés, la formation des produits bruns d'oxydation reste très faible; avec les fortes teneurs en triméthylpentane, le domaine des températures d'oxydation hors de la région d'inflammation proprement dite n'est révélé que par la formation de flammes froides, bleues, peu lumineuses et de fumées. Ces flammes froides ne se produisent qu'avec les fortes concentrations en hydrocarbures.

Comme pour le mélange binaire précédent, les courbes d'inflammation délimitent le passage de la flamme froide à la flamme chaude jaune et à grande vitesse de propagation. Ici aussi, les flammes débutent fréquemment vers le centre du tube. D'autre part, la formation de noir de fumée n'a été observée que rarement.

L'étude du diagramme 13 montre que, pour une pression donnée d'oxygène, la variation de la limite inférieure d'inflammation correspond à une concentration minimum constante en cétène.

Au contraire, pour les fortes teneurs en hydrocarbures, les courbes sont très voisines les unes des autres : la limite supérieure d'inflammation est indépendante des concentrations relatives des constituants du mélange binaire.

Ces deux remarques définissent les différents domaines d'inflammation, et les points critiques de chaque combustible mixte se situent au voisinage de l'intersection des courbes théoriques et de la courbe d'inflammation du cétène pur. Le tableau suivant précise la composition de ces mélanges :

TABLEAU XII
CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
CÉTÈNE-ISOOCTANE

Fraction molaire de cétène dans le combustible	1	0,75	0,50	0,25	0,10
Oxygène %	26	26,5	27,5	28,5	35,5
Azote %	71,5	71	69,5	67,5	57
Combustible %	2,5	2,5	3	4	7,5

Ainsi, les faits constatés pour le combustible mixte cétène-isooctane, sont identiques à ceux observés dans le cas du mélange décaline-isooctane. Nous pourrions donc en déduire des conclusions semblables.

CÉTÈNE-DIPENTÈNE

Le dernier mélange étudié est constitué par deux hydrocarbures inflammables à l'état pur. Parmi les trois composés inflammables étudiés dans le chapitre précédent, nous avons choisi les deux combustibles présentant les domaines d'inflammation les plus différents : le cétène et le dipentène.

Nous avons étudié l'oxydation et l'inflammation de combustibles mixtes titrant 75 %, 50 %, 25 % et 10 % d'hexadécène; les résultats des expériences sont représentés par la figure 14 montrant les domaines respectifs d'inflammation.

Entre 260° et 300°, les produits bruns et les fumées, en général assez abondants, révèlent une forte oxydation du mélange binaire. Mais nous n'avons jamais observé de flamme froide ni de noir de fumée.

Dans quelques cas, nous avons recherché la température limite inférieure T_3 du deuxième domaine d'inflammation. Comme avec le dipentène pur, l'augmentation de la pression d'oxygène entraîne un fort abaissement de cette limite. Quoique nous n'ayons pas fait une étude systématique de la question, il semble

bien cependant que les particularités du dipentène, en ce qui concerne les températures limites d'inflammation, se manifestent aussi en présence du cétène.

L'étude du diagramme 14 montre qu'aux faibles teneurs en combustible, les courbes d'inflammation sont comprises entre celles du cétène et celles du dipentène.

Dans le cas du mélange à 25 % de dipentène, la limite inférieure d'inflammation correspond à une concentration en cétène égale à celle obtenue avec

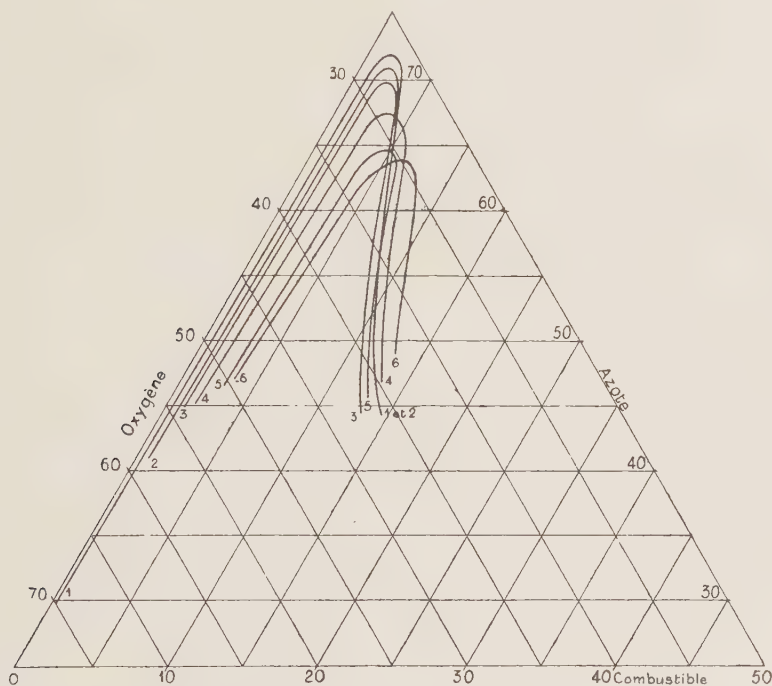


Fig. 14
Domaines d'inflammation des mélanges cétène-dipentène.

le cétène pur, pour une même pression d'oxygène. Le mélange à 50 % de dipentène permet encore de vérifier sensiblement que l'explosion se produit pour une concentration minimum constante de l'hydrocarbure le plus inflammable.

Il n'en est plus de même pour le combustible mixte renfermant 75 % de dipentène. Dans ce cas, la limite inférieure d'inflammation correspond à une teneur en hexadécène plus faible que dans les cas précédents. Par exemple, à 40 % d'oxygène, cette limite inférieure est égale à 2,0 % de combustible; mais si le dipentène se comportait comme une vapeur inerte, cette limite serait de 2,4 %. Nous devons donc admettre ici que l'hydrocarbure le moins oxydable prend une part plus active aux réactions de combustion que dans les systèmes précédents.

Enfin, pour le combustible mixte titrant 90 % de dipentène, la loi de la concentration minimum constante en cétène est entièrement erronée; la limite inférieure d'inflammation se rapproche très près de celle obtenue pour le dipentène pur.

L'augmentation de la concentration en dipentène dans le combustible mixte, fait tendre le point critique des courbes d'inflammation vers celui de l'hydrocarbure le moins oxydable. En effet, la concentration critique en oxygène croît régulièrement à mesure que l'on remplace le cétène par le dipentène; de même, la teneur optimum en hydrocarbures, égale à 2,5 % pour le cétène pur, augmente jusqu'à 7 %, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU XIII
CONCENTRATIONS CRITIQUES DES MÉLANGES
CÉTÈNE-DIPENTÈNE

Fraction molaire de cétène dans le combustible	1	0,75	0,50	0,25	0,10	0
Oxygène %	26	26,5	27	28	29,5	29,5
Azote %	71,5	71	70	67	65	63,5
Combustible %	2,5	2,5	3	5	5,5	7

Pour les fortes concentrations en combustible, les courbes des mélanges contenant des fractions molaires de dipentène égales à 0,25, 0,75 et 0,90, sont très voisines de la courbe du cétène pur; seule, la limite supérieure d'inflammation du mélange équimoléculaire des deux hydrocarbures s'écarte légèrement de celle de l'hexadécène, mais n'est pas comprise entre les limites supérieures des composants pris à l'état pur. Nous devons donc considérer que, quelle que soit la teneur du dipentène dans le mélange binaire, les courbes d'inflammation sont définies, dans cette région, par la seule courbe du cétène, et que la limite supérieure du dipentène n'intervient en aucune manière.

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

TEMPÉRATURE D'OXYDATION ET INFLAMMABILITÉ

D'après notre étude de l'oxydation des hydrocarbures purs, nous pouvons classer les combustibles examinés en trois catégories, selon que les réactions d'oxydation se produisent au-dessous de 250° , entre 250° et 300° , ou seulement au-dessus de 300° .

Le premier cas est celui du tétrahydronaphtalène; ce carbure s'oxyde très fortement dès 110° , mais aucune réaction n'est décelable entre 200° et 300° . Dans ces conditions, la tétraline forme bien des peroxydes jusqu'à 200° , mais, pour de telles températures, ces composés sont encore trop stables pour que leur pression critique d'explosion puisse être atteinte. Par suite, l'inflammation, selon le premier mécanisme, de cette catégorie de combustibles est difficilement réalisable, ce qui explique leur grande résistance au choc.

Au contraire, la décaline, le cétène, le dipentène et le dicyclopentadiène s'oxydent facilement entre 250° et 300° . Nous avons vu que trois de ces combustibles peuvent s'enflammer à ces températures dans un domaine étendu de concentration. Pour ces trois hydrocarbures, la différence d'inflammabilité ne s'évalue que difficilement à partir des variations des températures de début d'oxydation ou d'inflammation, mais s'exprime très nettement par les limites de concentration entré lesquelles peuvent s'observer les phénomènes explosifs.

Enfin, le méthylnaphtalène et le triméthylpentane ne s'oxydent pas avant 300° . Avec ces deux hydrocarbures, l'oxydation selon le premier mécanisme ne peut être observée. Par suite, ces composés doivent être classés, comme la tétraline, mais pour des raisons différentes, parmi les hydrocarbures difficilement inflammables à basse température.

Nous avons vu qu'au point de vue des températures d'inflammation, nous devons mettre à part le dipentène qui, en faibles concentrations, peut s'enflammer sans interruption pour toutes les températures supérieures à 280° , si la pression d'oxygène est suffisante. Avec ces concentrations, les flammes prennent naissance en un point du tube à combustion d'autant plus rapproché de l'entrée des

gaz que la température s'élève. Il semble donc que l'élévation de la température n'entraîne qu'une diminution de la période d'induction. Pour les mélanges fortement carburés, au contraire, le délai d'inflammation est très faible dès 270° , mais à partir de 280° , la réaction explosive n'a pas lieu; on peut donc admettre que, par suite de l'abaissement de la pression d'oxygène dû à la combustion lente, l'accélération de l'oxydation du dipentène entraîne une diminution de la concentration maximum du composé responsable de l'inflammation.

Enfin, l'existence d'une période d'induction constatée dans les expériences 3, 5, 10 et 15 où la deuxième inflammation débute au-dessous de 450° , tend à montrer qu'il existe une réelle similitude entre les mécanismes d'inflammation à haute et basse températures.

On doit, sans doute, rechercher la cause de ces phénomènes dans la formation de composés intermédiaires (aldéhydes ou peroxydes) lors des premiers stades de l'oxydation à basse température. Nous avons indiqué, au début de ce travail, le rôle très important que l'on attribue à ces composés dans la création des flammes chaudes. Pour la plupart des hydrocarbures, la réaction explosive est entravée par le fait que l'oxydation ne fournit pas ou ne fournit plus les substances nécessaires à la réaction explosive. Ici, au contraire, ces composés se forment en quantité suffisante pour provoquer l'inflammation, tant que l'oxydation d'un fort excès de dipentène n'abaisse pas trop rapidement la pression d'oxygène.

APPLICATION DE LA THÉORIE DES CHAINES AUX DOMAINES DE CONCENTRATION PERMETTANT L'INFLAMMATION

Nous avons déjà signalé que toutes les courbes définissant les concentrations limites d'inflammation peuvent se diviser en trois parties : une partie rectiligne, donnant la limite inférieure d'inflammation, indique, pour des mélanges faiblement carburés, une rapide augmentation de l'inflammabilité par accroissement de la teneur en combustible. Au contraire, aux très fortes concentrations en hydrocarbures, la partie CD (*fig. 2*) correspond à la limite supérieure et montre que la réaction explosive a lieu d'autant plus difficilement que le mélange est plus riche en combustible. Enfin, avec une carburation moyenne, entre B et C, l'inflammabilité ne varie que faiblement et la pression minimum en oxygène permettant l'inflammation est atteinte en C pour le mélange critique.

A l'aide de la théorie des chaînes, nous pouvons tirer certaines conclusions sur l'influence du débit gazeux et sur l'interaction des hydrocarbures dans les combustibles mixtes, à partir des variations des limites inférieures et supérieures, ainsi que du point critique.

a) Limite inférieure d'inflammation.

D'une manière générale, une réaction devient explosive lorsque la vitesse de la réaction lente atteint une vitesse-limite W_k . Cette vitesse est proportionnelle au nombre des centres initiaux formés dans l'unité de temps. Aux faibles

concentrations en hydrocarbure, ces centres initiaux sont d'autant plus nombreux que la teneur en combustible est plus élevée. Donc, à la limite inférieure, une inflammation se produit quand les chaînes de réaction prennent naissance en quantité suffisante dans le mélange en un temps donné.

Les expériences faites sur la décaline avec des débits de 4 l/h et 2 l/h, ont montré l'invariabilité de la limite inférieure par rapport à la vitesse des gaz. Puisque le temps de séjour dans le tube à combustion n'influe pas, c'est que, même pour un débit de 4 l/h, le nombre maximum des chaînes pouvant être engendrées est atteint avant la sortie du tube. La limite d'inflammation provient, non pas d'un délai trop long, mais du fait que la faible teneur en hydrocarbure empêche d'atteindre la concentration critique en peroxydes provoquant l'inflammation. Il est probable que, à partir d'un certain débit, la période d'induction dépasserait le temps de séjour des gaz dans l'enceinte chauffée, et que l'inflammabilité du mélange diminuerait (cf. SOKOLIK [96, 72]). Quoiqu'il en soit, la limite inférieure, déterminée avec un débit de 4 l/h, est une limite vraie, indépendante du débit.

Avec les mélanges binaires à base de tétraline, de dicyclopentadiène et d'isooctane, nous avons constaté un phénomène identique en ce qui concernerait la limite inférieure d'inflammation : à mesure que l'on remplace l'hydrocarbure inflammable à l'état pur, par le composé le moins oxydable, la limite inférieure croît de telle sorte que la concentration minimum de décaline ou de cétène permettant l'inflammation, reste constante pour une pression donnée d'oxygène. Autrement dit, le composé le moins oxydable se comporte comme une vapeur inerte. *L'absence d'influence de la tétraline, du dicyclopentadiène ou de l'isooctane, sur la limite inférieure, prouve donc que la décaline ou le cétène est seul responsable des réactions initiales des chaînes qui provoquent l'explosion.*

Avec les mélanges contenant de l' α -méthyl-naphtalène, la concentration minimum de la décaline ou du cétène permettant l'inflammation n'est plus constante, mais croît avec la proportion du carbure le moins oxydable dans le combustible mixte. Cette diminution de l'inflammabilité du mélange montre que *le méthyl-naphtalène joue un rôle inhibiteur sur les réactions initiales des chaînes*. L'intensité de cette catalyse négative peut se mesurer par la diminution de la pente dans la partie rectiligne des courbes, c'est-à-dire par le rapport : augmentation de la concentration limite en décaline ou cétène / concentration limite théorique. Pour le mélange décaline-méthyl-naphtalène, le facteur d'inhibition est alors égal à 0,25 pour le combustible à 50 % de méthyl-naphtalène, et à 1 pour le combustible à 75 %. L'action du méthyl-naphtalène varie donc plus rapidement que ne l'exigerait une loi linéaire.

De même, avec le mélange à base de cétène, le facteur d'inhibition est égal à 0,3 pour le combustible à 75 % de méthyl-naphtalène, et à 0,7 pour le combustible à 90 %. La figure 15 montre nettement que, dans les deux cas, l'action inhibitrice n'est pas proportionnelle à la teneur en méthyl-naphtalène et que ce composé agit beaucoup plus fortement sur la naissance des chaînes, en présence de décaline qu'en présence de cétène.

Les mélanges cétène-dipentène titrant moins de 75 % de dipentène possèdent, eux aussi, une limite inférieure d'inflammation variant de telle sorte que la concentration minimum en cétène permettant l'inflammation, reste constante pour une pression donnée d'oxygène. Donc, les centres actifs créés par l'oxydation du dipentène sont en trop faible quantité pour influencer l'inflammabilité du

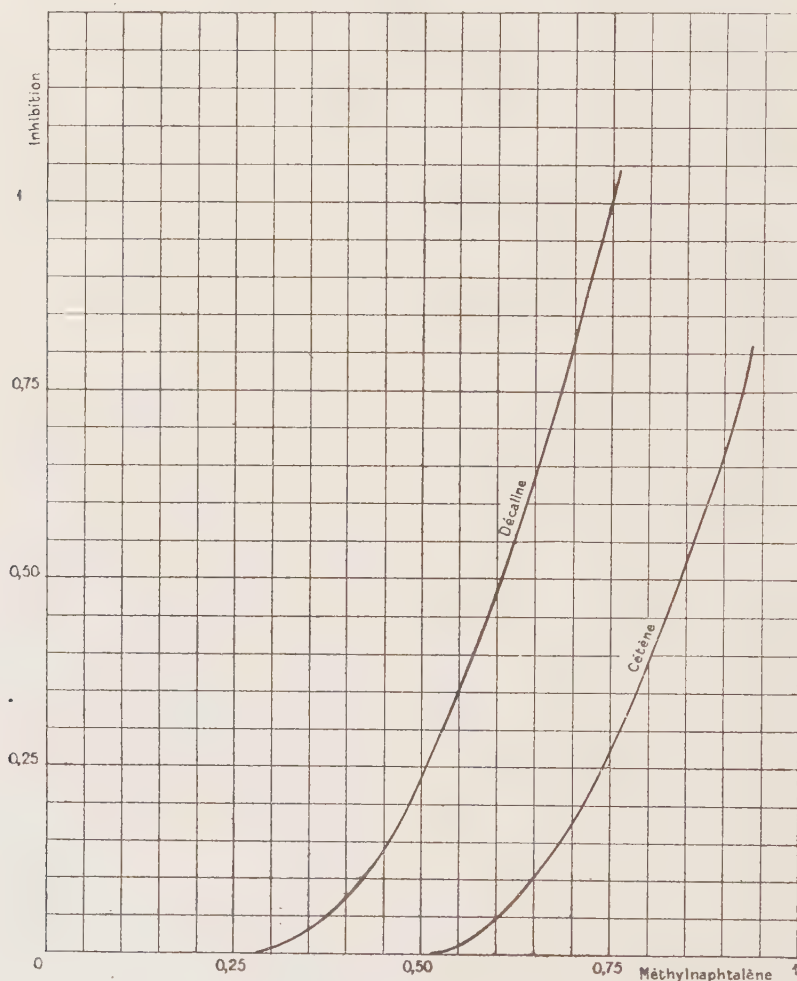


Fig. 15

Inhibition des réactions initiales par le méthyl-naphtalène.

mélange. Mais, avec des teneurs en dipentène égales ou supérieures à 75 %, la concentration minimum en cétène diminue; *le dipentène joue alors un rôle actif lors des réactions initiales conduisant à l'inflammation.*

b) Limite supérieure d'inflammation

Une inflammation est précédée d'une période d'induction pendant laquelle la vitesse de réaction augmente. Mais, durant ce délai, les réactions consomment une certaine quantité des constituants; par suite, si la concentration de l'un de

ceux-ci diminue fortement, la vitesse de réaction cesse de croître et tend vers zéro. C'est ce que l'on observe à la limite supérieure d'inflammation, où la propagation des chaînes est entravée par le défaut d'oxygène.

Avec les mélanges binaires, cette limite supérieure dépend des deux hydrocarbures utilisés.

Les plus fortes variations de cette limite sont obtenues avec le système cétène-tétraline.

Sauf pour les très fortes teneurs en tétraline, la concentration maximum en cétène permettant l'inflammation est, dans ce cas, indépendante de la concentration de l'hydrocarbure le moins oxydable dans le combustible mixte. *Donc le tétrahydronaphtalène ne prend aucune part à la propagation des chaînes conduisant à l'inflammation, et ne subit pas d'oxydation induite lors de la combustion du cétène.*

Le mélange cétène-méthylnaphtalène présente un phénomène identique, tant que la proportion de ce dernier composé ne dépasse pas 50 % dans le combustible mixte : la concentration maximum en hydrocarbures est égale à la concentration calculée dans l'hypothèse que le méthylnaphtalène ne joue aucun rôle dans le mécanisme d'oxydation. Donc cet hydrocarbure ne propage pas les chaînes engendrées par le cétène. Il est naturel d'interpréter, dans les deux cas, ce fait, par la différence de structure chimique existant entre les hydrocarbures constituant chaque mélange binaire.

Mais, pour une plus forte teneur en méthylnaphtalène, les courbes expérimentales viennent s'intercaler entre les courbes calculées et celle du carbure le plus oxydable pris à l'état pur. Le méthylnaphtalène prend donc part à la combustion. Il faut remarquer que c'est avec de tels mélanges binaires que l'inhibition commence à se faire sentir sur la réaction initiale de combustion. Il est donc plausible d'admettre que la différence entre les courbes théoriques et expérimentales provient du rôle inhibiteur joué par le méthylnaphtalène, soit lors de la naissance des chaînes, soit pendant leur propagation, comme il sera expliqué plus loin.

Le mélange décaline-méthylnaphtalène ne présente plus une concentration maximum en décaline constante. Mais la limite supérieure dépend de la composition du combustible mixte et les courbes expérimentales se placent entre les courbes calculées et celle de la décaline pure; du reste, elles sont, en général, assez voisines de cette dernière. Si le méthylnaphtalène ne possédait aucune action sur la propagation des chaînes, les domaines d'inflammation seraient délimités par les courbes en traits interrompus; si, au contraire, la concentration limite en combustible ne dépendait pas sensiblement de la constitution du mélange binaire, ce composé interviendrait au même titre que la décaline. Puisque, en réalité, la limite supérieure est située entre celle de la décaline pure et celle correspondant à la non-intervention de l'hydrocarbure le moins oxydable, nous pouvons en conclure que *le méthylnaphtalène réagit partiellement lors des explosions et subit une combustion incomplète*, comme l'avait fait prévoir la formation de noir de fumée pendant les inflammations.

Quatre mélanges binaires se sont conduits de la même manière au point de vue de la limite supérieure d'inflammation : ce sont les combustibles mixtes décaline-tétraline, décaline-isooctane, cétène-isooctane et cétène-dipentène. Dans ces quatre cas, la limite supérieure ne varie pas sensiblement avec les concentrations relatives des deux hydrocarbures. Donc, pendant la combustion, le composé le moins oxydable consomme à peu près autant d'oxygène que l'hydrocarbure le plus facilement inflammable. D'où il résulte que *la tétraline en présence de décaline, et l'isooctane en présence de décaline ou de cétène, ainsi que le dipentène, participent à la propagation des chaînes au même titre que le cétène ou la décaline.*

Il nous reste à considérer les mélanges à base de dicyclopentadiène. Aux fortes concentrations en hydrocarbures, les courbes d'inflammation des combustibles mixtes sont confondus avec celle de l'hydrocarbure le plus oxydable pris à l'état pur, tant que le dicyclopentadiène ne dépasse pas un certain pourcentage dans le mélange binaire. Au-dessus de cette teneur, la concentration maximum en combustible permettant l'inflammation devient inférieure à celle de la décaline ou du cétène. Nous pouvons alors admettre les mêmes conclusions que pour les quatre mélanges précédents : puisque, à pression donnée d'oxygène, la limite supérieure d'inflammation ne dépasse jamais celle de la décaline ou du cétène, c'est que *le dicyclopentadiène consomme aussi une certaine quantité de comburant, donc participe à la propagation des chaînes.*

Ainsi, la combustion d'un hydrocarbure facilement inflammable peut provoquer l'oxydation induite plus au moins poussée d'un autre hydrocarbure. Nous reviendrons ultérieurement sur les mélanges à base de dicyclopentadiène. Mais l'étude des autres systèmes permet d'établir une corrélation entre les formules développées des hydrocarbures, et leur probabilité d'interaction. Tout d'abord, le triméthylpentane propage les chaînes engendrées par la décaline ou le cétène. Nous pouvons donc prévoir qu'un hydrocarbure aliphatique peut s'oxyder lors de la combustion d'un autre hydrocarbure quelconque.

Au contraire, le tétrahydronaphtalène propage les chaînes de la décaline, mais ne réagit pas en présence de cétène. Donc un carbure à structure naphthalénique peut, lors de sa combustion, entraîner l'oxydation d'un autre composé naphthalénique, tandis que l'inflammation d'un carbure acyclique demeure sans action.

Le méthylnaphtalène n'est pas atteint par la combustion de l'hexadécène, exception faite du rôle inhibiteur spécifique de ce premier composé; en revanche, il brûle partiellement en présence du décahydronaphtalène. Dans ce dernier cas, les deux hydrocarbures présentent encore la même structure, mais l'un est constitué par deux noyaux benzéniques, tandis que l'autre est entièrement saturé.

Enfin, la combustion du cétène entraîne la combustion du dipentène; mais la grande oxydabilité de ce dernier composé interdit d'utiliser ce système pour l'établissement d'une règle générale.

c) *Point critique.*

Considérons, tout d'abord, l'abaissement du point critique entraîné par la diminution du débit des gaz lors de la combustion de la décaline pure. La figure 2 montre, en effet, pour les fortes concentrations en décaline, une décroissance de l'inflammabilité lorsque l'on passe du débit de 4 l/h à celui de 2 l/h. Cette dimi-



Fig. 46

Inhibition des réactions de propagation par le dicyclopentadiène.

nution provient du brassage des gaz frais avec les gaz ayant séjourné plus longtemps dans le tube, donc fortement oxydés. Dans ce sens, nous pouvons noter que l'abaissement de l'inflammabilité débute au voisinage du mélange théorique, c'est-à-dire pour les systèmes qui, après combustion, doivent encore contenir des produits oxydables.

Avec les mélanges binaires, le remplacement de l'hydrocarbure inflammable à l'état pur, par le composé le moins oxydable, entraîne toujours une augmentation de la pression minimum d'oxygène permettant l'inflammation. Cependant, plusieurs cas sont à distinguer :

Avec les mélanges décaline-tétraline, décaline-isooctane, et cétène-isooctane, la concentration critique en oxygène demeure constante tant que la concentration de l'hydrocarbure le moins oxydable est faible, puis croît en même temps que celle du combustible. Cette réduction du domaine des concentrations permettant l'inflammation ne provient pas d'une action inhibitrice de la tétraline ou de l'isooctane, mais du fait de l'accroissement de la limite inférieure d'inflammation. Ce phénomène repousse, en effet, la teneur optimum des hydrocarbures dans le mélange gazeux vers les fortes concentrations; le défaut d'oxygène entrave alors la propagation des chaînes, d'où l'apparition de la limite supérieure d'inflammation.

Les combustibles à base de dicyclopentadiène permettent des constatations très différentes. Le remplacement de la décaline par le dicyclopentadiène entraîne un accroissement rapide de la pression minimum d'oxygène permettant l'inflammation, tandis que la concentration critique du combustible reste sensiblement inchangée. De plus, à partir d'une proportion de dicyclopentadiène supérieure à 25 % dans le mélange binaire, les systèmes gazeux fortement carburés sont moins inflammables que la décaline pure. Enfin, les mélanges binaires titrant moins de 25 % de décaline ne peuvent plus s'enflammer, même dans l'oxygène pur. Cette diminution des possibilités d'explosion prouve que la participation du dicyclopentadiène à la propagation des chaînes ralentit fortement la vitesse d'oxydation et s'oppose à l'inflammation. *Le dicyclopentadiène se présente donc comme un inhibiteur des réactions de propagation des chaînes conduisant à l'inflammation de la décaline.*

Le mélange cétène-dicyclopentadiène montre un phénomène analogue, quoique d'une façon moins exagérée. Le processus d'inhibition est évidemment le même que pour la combustion de la décaline, comme le montre la similitude des diagrammes 8 et 9. De même, les courbes de la figure 16, où l'augmentation de la concentration critique d'oxygène est portée en fonction de la concentration du dicyclopentadiène dans les combustibles mixtes, présentent des aspects identiques. Cependant, le rôle inhibiteur du dicyclopentadiène est beaucoup plus sensible sur la décaline que sur le cétène, ainsi que le prouve le tableau suivant :

TABLEAU XIV
FACTEUR D'INHIBITION DU DICYCLOPENTADIÈNE

Fraction molaire du dicyclopentadiène.....	0,10	0,25	0,50	0,75
$O_{\min}^2 - O_{\min}^2$, décaline	5,5	8,5	21	55
$O_{\min}^2 - O_{\min}^2$, cétène	0,5	1	2,5	5,5
Rapport d'inhibition	11	8,5	8,4	10

Donc, quelle que soit la composition centésimale des combustibles mixtes, le dicyclopentadiène se révèle sensiblement *neuf fois plus actif* sur l'inflammation du décahydronaphtalène, que sur celle du cétène.

L'étude du point critique, pour les mélanges binaires contenant du méthyl-naphtalène, est compliquée par le fait que ce composé entrave la naissance des chaînes conduisant à l'inflammation. Avec les combustibles mixtes décaline-méthyl-naphtalène contenant jusqu'à 25 % de ce dernier hydrocarbure, la pression critique d'oxygène augmente; cependant, l'inhibition de la réaction initiale est encore trop faible pour pouvoir être mise en évidence expérimentalement. *Il faut donc admettre aussi, en présence de la décaline, une action inhibitrice du méthyl-naphtalène lors des réactions de propagation.* Toutefois, cette action doit être assez limitée; comme dans le système décaline-tétraline, les fortes augmentations de la pression minimum d'oxygène pour les combustibles mixtes dont la teneur en méthyl-naphtalène dépasse 50 % doivent être attribuées au défaut d'oxygène, du fait de l'accroissement de la limite inférieure d'inflammation.

Les mélanges binaires cétène-méthyl-naphtalène, très riches en ce dernier hydrocarbure, accusent aussi une très forte augmentation de la concentration critique en oxygène. Mais cette concentration reste fixe pour des combustibles contenant jusqu'à 50 % de méthyl-naphtalène. Il ne semble donc pas que l'action inhibitrice de ce composé sur la propagation des chaînes, déjà très faible en présence de la décaline, puisse jouer un rôle dans le cas de l'hexadécène.

Enfin, la concentration critique en oxygène des mélanges cétène-tétraline ne dépend pas sensiblement de la présence du tétrahydronaphtalène, et confirme l'inertie de ce composé en présence d'hexadécène.

Au contraire, pour les combustibles mixtes cétène-dipentène, les concentrations critiques tendent vers celle du dipentène pur, à mesure que cet hydrocarbure est ajouté en plus grande quantité au cétène.

INFLAMMABILITÉ AU LABORATOIRE ET SUR MOTEUR

Nous avons déjà signalé que les hydrocarbures non inflammables dans nos expériences possédaient des nombres d'octane élevés.

En effet, deux des combustibles que nous avons étudiés ne présentent pas de phénomènes d'oxydation au-dessous de 300°; ce sont l' α -méthyl-naphtalène, et le triméthylpentane, dont les nombres d'octane sont respectivement égaux à 150 et 100.

Le dicyclopentadiène et la tétraline s'oxydent au-dessous de 300°, mais l'inflammation ne peut cependant jamais être atteinte; leurs nombres d'octane sont inférieurs aux précédents, soit 81 et 65.

Enfin, les deux hydrocarbures possédant les nombres d'octane les plus faibles sont la décaline et le cétène, qui s'enflamment au-dessous de 300°, dans un domaine étendu de concentration. Il paraît difficile de classer ces deux combustibles, pour leur résistance au choc, à partir de leurs températures de

première inflammation. Mais l'auto-inflammation plus aisée du cétène au moteur est mise en évidence par sa faible limite inférieure d'inflammation. Dans ces conditions, si l'on admet une carburation voisine du mélange théorique avec l'air, on obtient des proportions de 1 % pour le cétène, et de 1,5 % pour la décaline;

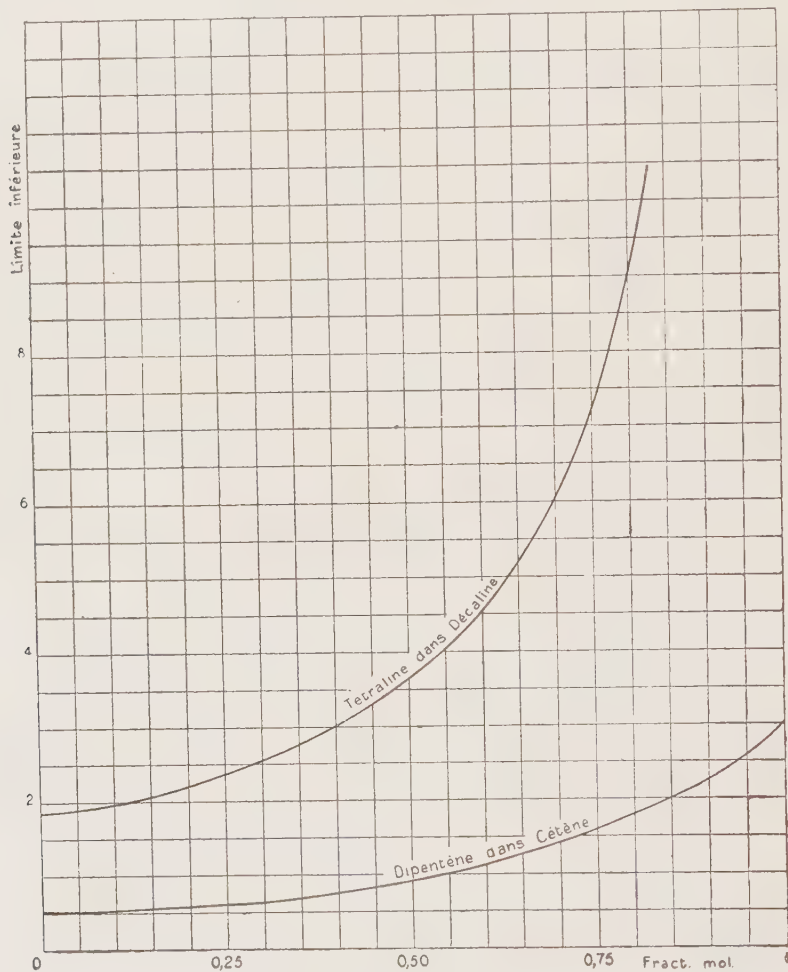


Fig. 17

Limites inférieures d'inflammation des mélanges binaires.

dans nos expériences à la pression atmosphérique, les concentrations minima en oxygène permettant l'inflammation sont alors respectivement égales à 25 % et 50 %, confirmant la différence d'inflammabilité sur le moteur. De même, pour le dipentène et la décaline, il y a concordance entre les différences d'inflammabilité sur moteur et au laboratoire.

Si nous voulons rechercher un lien entre l'inflammabilité sur moteur des mélanges binaires et nos courbes d'inflammation obtenues au laboratoire, il est impossible de continuer à utiliser la teneur en hydrocarbure correspondant au

mélange théorique avec l'air; dans la plupart des cas, en effet, l'inflammation ne s'observe que pour une concentration plus élevée.

En pratique, la concentration en hydrocarbure est très inférieure à la concentration critique. Donc l'inflammabilité sera régie, sur moteur, principalement par les réactions initiales des chaînes et ne saurait être entravée par un défaut d'oxygène. C'est donc principalement la limite inférieure d'inflammation qui peut nous permettre un rapprochement entre nos expériences et le problème pratique.

Considérons alors les mélanges, tels que décaline-tétraline, où l'hydrocarbure le moins oxydable ne s'enflamme pas à l'état pur et ne présente aucune action inhibitrice sur les réactions initiales ou de propagation. Pour une concentration donnée d'oxygène, par exemple 50 %, soit L la limite inférieure d'inflam-

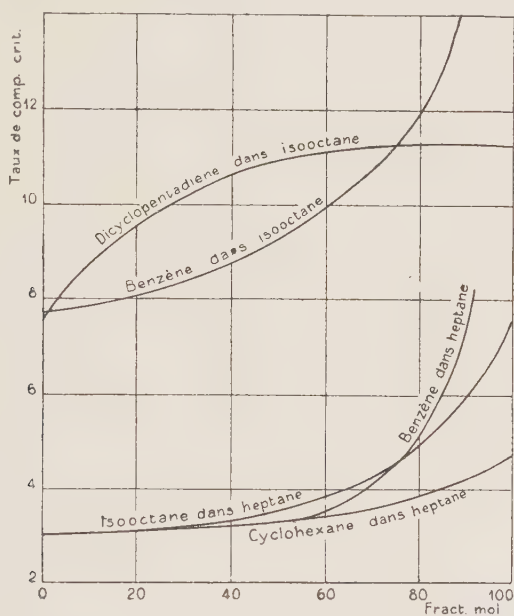


Fig. 18

Caractéristique de choc des mélanges binaires d'hydrocarbures.

mation lorsque la fraction molaire de la décaline dans le mélange binaire est égale à C. Le second hydrocarbure n'intervenant pas, la limite inférieure est inversement proportionnelle à C :

$LC = A$, A étant une constante égale à la limite inférieure à l'hydrocarbure inflammable pris à l'état pur.

La courbe définissant l'inflammabilité de tels mélanges en fonction de leur composition est alors une hyperbole équilatère (fig. 17). Elle ressemble aux courbes obtenues par LOVELL, CAMPBELL et BOYD [94] dans la mesure du taux de compression critique des mélanges binaires, dont un des constituants est très résistant au choc (fig. 18).

La courbe donnant l'inflammabilité du mélange cétène-dipentène, où les deux hydrocarbures sont inflammables séparément, est aussi une hyperbole équilatérale, tant que le dipentène n'intervient pas dans la réaction initiale, c'est-à-dire pour les teneurs inférieures à 75 %. Avec des teneurs plus élevées, la courbe tend vers la limite inférieure d'inflammation du dipentène pur. Cette courbe est



Fig. 19

Inflammabilité du mélange cétène- α -méthyl-naphtalène.

bien semblables à celles obtenues par LOVELL, CAMPBELL et BOYD, dans le cas des mélanges où le taux de compression critique des deux hydrocarbures est assez voisin.

Avec les mélanges contenant du dicyclopentadiène, ces auteurs trouvent une variation très différente de la résistance au choc en fonction de la composition : les faibles teneurs de dicyclopentadiène, élèvent très fortement le taux de compression du combustible. Ce fait ne peut être attribué aux réactions initiales, mais s'explique nettement par la forte action inhibitrice de cet hydrocarbure lors

de la propagation des chaînes. Dans ces conditions, l'inflammabilité du mélange diminue très rapidement jusqu'à ce que l'on atteigne, vers 60 % de dicyclopentadiène, un taux de compression voisin de celui de cet hydrocarbure pris à l'état pur. A partir de cette concentration, le composé le moins inflammable prend un rôle actif dans la naissance des chaînes, et la résistance au choc cesse de croître.

L'étude du système cétène- α -méthylnaphtalène présente un intérêt particulier du fait que ce mélange sert de combustible de référence dans la mesure de l'inflammabilité des gasoils pour Diesel. MICHALOVA et NEUMANN [139] ont mesuré la période d'induction des mélanges cétène-méthylnaphtalène, à 580° et sous 21 atm. Ces auteurs obtiennent une courbe d'allure hyperbolique (*fig. 19*). De plus, ils mesurent dans les mêmes conditions le délai d'inflammation de différents combustibles, et constatent que le nombre de cétène, calculé à partir de ce délai, est égal au nombre de cétène obtenu sur moteur dans les conditions-standard.

Il est naturel de chercher un rapport entre le délai d'inflammation, et l'aptitude à la naissance des chaînes telle que nous l'avons mesurée. Remarquons, tout d'abord, que, dans les expériences de NEUMANN, le méthylnaphtalène est inflammable à l'état pur, alors qu'il ne peut subir que l'oxydation lente dans les conditions où nous nous sommes placé. Mais nous avons vu, lors de l'étude du système cétène-dipentène, que l'hydrocarbure le moins oxydable, même s'il est inflammable dans un large domaine de concentration, n'intervient sur les réactions initiales que si sa teneur est très élevée. Il ne peut donc pas y avoir là une cause de discordance entre les expériences de NEUMANN et les nôtres.

En utilisant le diagramme 11, nous avons déterminé la courbe d'inflammation relative I en fonction de la concentration C du cétène (*fig. 19*). Entre 50 % et 100 % de cétène, cette courbe est, comme pour le système décaline-tétraline, une hyperbole de formule : $IC = K$, mais elle s'élève plus rapidement pour des teneurs en méthylnaphtalène supérieures à 50 %, par suite de l'action inhibitrice de ce composé sur les réactions initiales. Afin de permettre un rapprochement direct avec la courbe de NEUMANN, nous avons pris $K = 3,5$. Le tableau XV donne les délais d'inflammation déterminés par NEUMANN et l'inflammabilité relative obtenue par nos expériences.

TABLEAU XV

INFLAMMABILITÉ DES MÉLANGES CETÈNE-MÉTHYLNAPHTALÈNE

Cétène %.....	100	66	50	33	0
Délai.....	3,5	4,8	6,8	12	43
I.....	3,5	5,3	7,0	12	

On voit ainsi la corrélation intime existant entre ces deux séries de mesures.

Il serait donc possible d'obtenir, par notre méthode, une approximation du nombre de cétène d'un combustible. Par exemple, le nombre de cétène de la décaline obtenue à partir de la courbe d'inflammation de ce composé serait égal à 33. Or l'indice d'octane de cet hydrocarbure est 50; ce qui correspond, d'après BOERLAGE [7], à un nombre de cétène égal à 36.

Tous ces faits montrent qu'il existe bien un rapport direct entre les caractéristiques de l'inflammation des hydrocarbures au laboratoire, et leur comportement dans les moteurs; la généralisation de ce genre d'étude présente donc un intérêt évident dans le domaine pratique.

CONCLUSIONS

Nous avons, tout d'abord, étudié l'oxydation et l'inflammation d'un certain nombre d'hydrocarbures purs susceptibles d'entrer dans la constitution des gasoils. Dans les conditions expérimentales choisies, quelques-uns de ces composés ne subissent, au-dessous de 300° , qu'une oxydation lente, tandis que les autres s'enflamment vers cette température dans un domaine de concentration plus ou moins étendu.

Pour des teneurs croissantes en combustible dans le mélange gazeux, l'inflammabilité croît d'abord suivant une loi linéaire, puis passe par un maximum, et décroît lentement. Les températures pour lesquelles l'inflammation se produit ne varient que faiblement avec les concentrations.

Nous avons ensuite étudié l'oxydation de mélanges binaires, composés, pour la plupart, d'un hydrocarbure inflammable aux basses températures, et d'un carbure ne subissant, dans les mêmes conditions, que l'oxydation lente.

L'addition d'un carbure stable ne modifie pas le domaine des températures d'inflammation de l'autre composé, sauf pour les teneurs très faibles de ce dernier dans le combustible mixte.

A l'aide des courbes délimitant les domaines de concentration permettant l'inflammation avec des proportions variables des deux hydrocarbures, nous avons pu mettre en évidence certaines lois régissant l'interaction des deux composés organiques lors de la combustion.

Le plus souvent, la concentration minimum en hydrocarbure le plus oxydable permettant l'inflammation demeure constante pour une pression donnée d'oxygène; nous en avons déduit que le composé organique le plus stable n'intervenait en aucune manière sur les réactions initiales des chaînes conduisant à l'explosion. Cette loi peut s'étendre, avec certaines restrictions, dans le cas où les deux composés s'enflamment à l'état pur, et l'inflammabilité du mélange est alors régie par le carbure le plus oxydable. L' α -méthyl-naphtalène fait cependant exception à cette règle et s'oppose à la naissance des centres actifs.

En revanche, l'hydrocarbure le moins oxydable intervient fréquemment dans les réactions de propagation des chaînes. Nous avons montré que les différents systèmes considérés font prévoir la règle suivante reliant cette interaction à la structure chimique des deux constituants du mélange binaire : *un hydrocarbure naphtalénique est apte à entraîner, lors de sa combustion, l'inflammation d'un carbure cyclique ou acyclique, mais les centres actifs créés par la combustion d'un composé aliphatique ne présentent d'action que sur les carbures acycliques.*

Enfin, certains composés non inflammables à l'état pur, tels que le dicyclopentadiène, et, dans une certaine mesure, le méthylnaphtalène, s'opposent aux réactions de propagation des chaînes. L'importance de cette action inhibitrice dépend du carbure inflammable utilisé, et n'est jamais proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur employé dans le combustible mixte.

Dans un dernier paragraphe, nous avons rapproché nos expériences des mesures faites sur les moteurs. Nous avons montré comment nos résultats, obtenus au laboratoire, permettaient de calculer, en première approximation, le nombre de cétène d'un combustible déterminé.

ANNEXE

Tableaux de températures limites de combustion, pour un certain nombre de mélanges combustibles, dans différents mélanges d'oxygène et d'azote.

Nous présentons ici un grand nombre de données numériques, tirées de nos expériences, que nous avons rejetées dans cette annexe pour ne pas alourdir notre exposé.

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XVI Mélange 2 { 90 % décahydronaphtalène 10 % tétrahydronaphtalène									
1	2,0	40,0	58,0	276		néant	néant		
2	2,0	49,5	48,5	274		néant	néant		
3	2,0	59,3	38,7			276	278		
4	3,8	23,9	72,3	280		néant	néant		
5	3,8	25,8	70,4			265	278		
6	3,8	27,7	68,5			268	280	470	600
7	3,8	31,5	64,7			272	280		
8	3,8	39,2	57,0			255	278	460	515
9	7,2	23,0	69,8	250		néant	néant		
10	7,2	26,8	66,0			252	277		
11	9,1	24,3	66,6	260	280	néant	néant		
12	9,1	26,1	64,8			265	280		
13	9,1	28,0	62,9			260	278		
14	9,1	29,8	61,1			252	280		
15	10,4	27,7	61,9	266	280	néant	néant		
16	10,4	29,4	60,2	250	280	266	280		
17	10,4	33,0	56,6			260	280		
18	16,0	37,5	46,5	258	310	néant	néant		
19	16,0	42,4	41,6	258	315	264	280	460	610
20	16,0	50,8	33,2						540
TABLEAU XVII Mélange 3 { 75 % décahydronaphtalène 25 % tétrahydronaphtalène									
1	1,8	63,3	34,9	266	282	néant	néant		
2	1,8	66,1	32,1			264	282		
3	2,6	41,6	55,8	255		néant	néant		
4	2,6	45,4	52,0	255		néant	néant		
5	2,6	47,2	50,2	250		262	286		
6	4,7	25,5	69,8			254	278		
7	4,7	24,3	71,0			256	258		
8	4,9	20,0	75,1	270		néant	néant		
9	7,5	21,2	71,3	270		néant	néant		
10	7,5	23,0	69,5	258	280	néant	néant		
11	7,5	25,0	67,5			258	280		
12	10,5	25,8	63,7			264	268		
13	10,5	32,8	56,7			262	280		
14	10,5	40,0	49,5			254	284	420	598
15	11,9	25,4	62,7	258	276	néant	néant		
16	11,9	27,2	60,9			néant	néant		
17	11,9	28,8	59,3			250	278		
18	15,1	34,6	50,3	254	276	néant	néant		
19	15,1	36,3	48,6	252	276	néant	néant		
20	15,1	38,0	46,9		280	252	276		
21	20,6	41,7	37,7	254	280	néant	néant		
22	20,6	44,8	34,6		286	252	278		
23	20,6	47,8	31,6			252	278		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XX Mélange 6 { 10 % décahydronaphtalène 90 % tétrahydronaphtalène									
1	11, 3	74, 7	14, 0	285		néant	néant		
2	11, 3	78, 2	10, 5			296	305		
3	15, 3	57, 9	26, 8	285		néant	néant		
4	15, 3	61, 3	23, 4			288	298		
5	16, 9	66, 7	16, 4			288	290	365	470
6	20, 0	49, 9	30, 1	286		néant	néant		
7	20, 0	53, 1	26, 9			290	292		
8	20, 0	54, 7	25, 3			288	290		
9	20, 0	57, 8	22, 2			285	292		
10	25, 3	46, 7	28, 0	290		néant	néant		
11	25, 3	49, 6	25, 1	285		néant	néant		
12	25, 3	52, 6	22, 1			280	282		
13	33, 5	56, 0	10, 5	260	300	néant	néant		
14	33, 5	58, 7	7, 8	265		276	294		
TABLEAU XXI Mélange 2 { 75 % cétène 25 % tétrahydronaphtalène									
1	0, 7	47, 2	52, 1	280		néant	néant		
2	0, 7	51, 1	48, 2			276	284		
3	0, 8	36, 7	62, 5	274		néant	néant		
4	0, 8	38, 6	60, 6			272	274		
5	0, 8	40, 5	58, 7			268	276		
6	2, 2	25, 4	72, 4	260		néant	néant		
7	2, 2	27, 3	70, 5			262	266		
8	2, 2	31, 2	66, 6			256	274		
9	4, 6	26, 0	69, 4	266	278	néant	néant		
10	4, 6	28, 2	67, 2			256	270		
11	6, 7	28, 9	64, 4	260		néant	néant	400	530
12	6, 7	30, 4	62, 9			252	262		530
13	6, 7	33, 0	60, 3	248	284	248	262		480
14	8, 8	31, 5	59, 7	252		néant	néant		
15	8, 8	33, 3	57, 9			244	262		
16	13, 1	35, 8	51, 1	240	280	néant	néant		
17	13, 1	37, 1	49, 8	238	278	238	256		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XXII Mélange 3 { 50 % cétène 50 % tétrahydronaphtalène									
1	1,0	44,4	54,6	276		néant	néant		
2	1,0	48,3	50,7			274	288		
3	1,4	30,4	68,2	276		néant	néant		
4	1,4	32,3	66,3			272	274		
5	1,4	34,4	64,2			266	296		
6	2,4	26,4	71,2	270		néant	néant	520	624
7	2,4	28,1	69,5	272	286	272	278	520	618
8	2,4	35,9	61,7					460	496
9	2,4	43,6	54,0					450	480
10	3,9	24,1	72,0	270		néant	néant		
11	3,9	26,0	70,1			272	274		
12	3,9	27,8	68,3			262	284		
13	4,7	26,3	69,0	260		néant	néant		
14	4,7	27,5	67,8			260	264		
15	4,7	31,1	64,2			250	272		
16	6,3	27,0	66,7	268		néant	néant		
17	6,3	28,9	64,8			254	270		
18	6,3	30,7	63,0			254	278		
19	12,0	30,6	57,4	268		néant	néant		
20	12,0	32,3	55,7			252	266		
21	12,0	35,8	52,2			250	278		
22	17,8	34,6	47,6	250	276	néant	néant		
23	17,8	36,2	46,0	246	280	246	260		
TABLEAU XXIII Mélange 4 { 25 % cétène 75 % tétrahydronaphtalène									
1	1,8	49,9	48,3	276		néant	néant		
2	1,8	53,7	44,5			276	278		
3	2,3	34,2	63,5	276		néant	néant		
4	2,3	36,2	67,5			272	276		
5	3,5	28,5	68,0	278		néant	néant	380	490
6	3,5	35,3	61,2			266	286	380	460
7	3,5	45,0	51,5					360	380
8	4,2	25,8	70,0	270		néant	néant		
9	4,2	27,7	68,1	270		néant	néant		
10	4,2	29,5	66,3			270	272		
11	7,5	25,0	67,5	276		néant	néant		
12	7,5	26,8	65,7			276	278		
13	7,5	28,6	63,9			272	280		
14	7,5	30,9	61,6			268	280		
15	12,5	27,1	60,4	270	276	néant	néant		
16	12,5	28,7	58,8			260	270		
17	18,2	28,5	53,3	270		néant	néant		
18	18,2	31,7	50,1			268	272		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPÉRATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XXIV Mélange 5 { 10 % cétène 90 % tétrahydronaphtalène									
1	5, 2	44, 9	49, 9	280		néant	néant		
2	5, 2	48, 7	46, 1			284	288		
3	6, 1	38, 5	55, 4			néant	néant		
4	6, 1	40, 9	53, 0			274	282		
5	7, 7	32, 2	60, 1	278		néant	néant		
6	7, 7	34, 0	58, 3			278	284		
7	10, 1	30, 7	59, 2	276		néant	néant		
8	10, 0	32, 2	57, 7			274	280		
9	13, 3	30, 2	56, 5	278		néant	néant		
10	13, 3	32, 0	54, 7			276	278		
11	13, 3	35, 3	51, 4			276	284		
12	16, 4	31, 2	52, 4			276	276		
13	16, 4	29, 0	54, 6	270		néant	néant		
TABLEAU XXV Mélange 2 { 95 % décahydronaphtalène 5 % dicyclopentadiène									
1	2, 6	29, 9	67, 5	272		néant	néant		
2	2, 6	32, 0	65, 4	268		néant	néant		
3	2, 6	35, 9	61, 5			260	280		
4	4, 9	27, 6	67, 5	262	274	néant	néant		
5	4, 9	29, 5	65, 6			264	278	450	496
6	6, 8	26, 8	66, 4	270		néant	néant		
7	6, 8	28, 7	64, 5			258	278		
8	11, 4	33, 1	55, 5	268		néant	néant		
9	11, 4	36, 0	52, 6			252	278		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflammi. T1	Inflammi. T2	Oxydat. début	Inflammi. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XXVI Mélange 3 { 90 % décahydronaphtalène 10 % dicyclopentadiène									
1	1, 8	51, 5	46, 7	266		néant	néant		
2	1, 8	55, 5	42, 7			286	288		
3	2, 3	35, 7	62, 0	268		néant	néant		
4	2, 3	37, 5	60, 2			278	284	430	480
5	2, 9	31, 8	65, 3	264		néant	néant		
6	2, 9	35, 7	61, 4			276	282		
7	4, 0	27, 8	68, 2	270		néant	néant		
8	4, 0	31, 5	64, 5			262	278		
9	4, 9	27, 5	67, 6	276		néant	néant		
10	4, 9	29, 5	65, 6			266	278		
11	6, 8	26, 8	66, 4	274		néant	néant	440	510
12	6, 8	28, 7	64, 5			268	278		
13	6, 8	30, 6	62, 6			262	278		
14	10, 1	31, 3	58, 6	270	276	néant	néant		
15	10, 1	33, 1	56, 8			258	272		
16	16, 2	40, 8	43, 0	258	280	néant	néant		
17	16, 2	44, 1	39, 7			260	264		
18	16, 2	47, 4	36, 4			262	284		
19	23, 7	46, 1	30, 2	254	276	néant	néant		
20	23, 7	49, 1	27, 2			252	278		
TABLEAU XXVII Mélange 4 { 75 % décahydronaphtalène 25 % dicyclopentadiène									
1	1, 9	74, 9	23, 2	278		néant	néant		
2	1, 9	82, 6	15, 5	278		288	292		
3	2, 2	39, 8	58, 0	260		néant	néant		
4	2, 2	47, 0	50, 8	264		278	294		
5	3, 8	33, 4	62, 8	262		néant	néant		
6	3, 8	35, 3	60, 9	258		280	282		
7	3, 8	39, 2	57, 0	258		268	290		
8	6, 5	30, 5	63, 0	262	274	néant	néant	460	484
9	6, 5	32, 4	61, 1	258		278	280	450	476
10	6, 5	34, 2	59, 3		280	266	276		
11	7, 6	30, 5	61, 9	280		néant	néant		
12	7, 6	32, 2	60, 2			264	280		
13	7, 6	34, 0	58, 4			264	280		
14	12, 4	35, 8	51, 8	276		néant	néant		
15	12, 4	39, 3	48, 3			262	280		
16	16, 3	40, 7	43, 0	260	278	néant	néant		
17	16, 3	44, 0	39, 7	262	282	262	274		
18	19, 4	45, 6	35, 0	264	282	néant	néant		
19	19, 4	48, 7	31, 9			264	280		

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat.	Oxydat.	Inflamm.	Inflamm.	Oxydat.	Inflamm.
				début	fin	T1	T2	début	T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XXVIII Mélange 5 } 50 % décahydronaphtalène } 50 % dicyclopentadiène									
1	2,2	63,0	34,8	280		néant	néant		
2	2,2	70,8	27,0	280		néant	néant		
3	2,2	78,5	19,3	276		280	300		
4	2,8	55,0	42,2	270		néant	néant		
5	2,8	58,8	38,4	270		néant	néant		
6	2,8	62,6	34,6	266		néant	néant		
7	2,8	66,4	30,8			286	300		
8	3,3	43,2	53,5	280		néant	néant		
9	3,3	50,9	45,8	276		288	296		
10	4,4	44,5	51,1	282		néant	néant	430	514
11	4,4	46,4	49,2	274		284	292	420	510
12	7,3	41,6	51,5	274		néant	néant		
13	7,3	43,5	49,2	270		néant	néant		
14	7,3	44,9	47,8	264	288	264	274		
15	11,5	46,4	42,1	276		néant	néant		
16	11,5	49,9	38,6	272		néant	néant		
17	11,5	53,4	35,1	270		276	284		
18	19,2	54,6	26,2	264	278	néant	néant		
19	19,2	57,9	22,9	268		270	286		
TABLEAU XXIX Mélange 6 } 25 % décahydronaphtalène } 75 % dicyclopentadiène									
1	4,9	68,9	26,2	286		néant	néant		
2	4,9	78,2	16,9	280		néant	néant		
3	4,9	80,1	15,0	274		292			
4	4,9	82,0	13,1	276		290			
5	6,5	76,9	16,6	280		néant	néant		
6	6,5	78,7	14,8	276		284	292		
7	7,7	75,9	16,4	280		néant	néant		
8	7,7	79,4	12,9	278		288			
9	10,0	75,8	14,2	278		néant	néant		
10	10,0	79,4	10,6	276		néant	néant		
11	10,0	81,1	8,9	280		284			
12	17,9	77,2	4,9	284		néant	néant		
13	17,9	78,8	3,3	282		305			

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat.	Oxydat.	Inflammi.	Inflammi.	Oxydat.	Inflammi.
				début	fin	T1	T2	début	T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XXX Mélange 2 } 90 % cétène 10 % dicyclopentadiène									
1	0,5	68,1	31,4	268		néant	néant		
2	0,5	75,9	23,6	268		néant	néant		
3	0,6	60,2	39,2	270		néant	néant		
4	0,6	68,1	31,3			276	290		
5	0,8	40,3	58,9	266		néant	néant		
6	0,8	44,3	54,9			260	288		
7	1,2	28,6	70,2	266		néant	néant		
8	1,2	30,3	68,5			270	282		
9	1,9	26,6	71,5	260	280	néant	néant		
10	1,9	28,2	69,9			258	276		
11	1,9	32,1	66,0			242	280		
12	3,8	25,9	70,3	252		néant	néant	390	610
13	3,8	27,8	68,4			246	250	390	570
14	6,0	30,0	64,0	248	274	néant	néant		
15	6,0	32,1	61,9			244	250		
16	8,1	31,9	60,0	244	280	néant	néant		
17	8,1	33,6	58,3	244	284	244	252		
18	11,4	36,1	52,5	242	276	néant	béant		
19	11,4	37,8	50,8	234	276	234	240		
TABLEAU XXXI Mélange 3 } 75 % cétène 25 % dicyclopentadiène									
1	0,7	48,3	51,0	270		néant	néant		
2	0,7	52,1	47,2			278	290		
3	1,4	28,2	70,4	266		néant	néant		
4	1,4	30,1	68,5			278	298		
5	1,4	34,1	64,5			272	316		
6	1,4	39,9	58,7			260			
7	2,3	26,2	71,5	260		néant	néant		
8	2,3	28,2	69,5			262	266		
9	3,9	27,7	68,4	246	274	néant	néant		
10	3,9	29,6	66,5	246	278	246	270		
11	5,6	29,2	65,2	260	274	néant	néant	400	570
12	5,6	30,9	63,6	246	276	246	258		
13	5,6	33,6	60,8	242	274	242	258	390	450
14	8,4	33,5	58,1	244	274	néant	néant		
15	8,4	35,5	56,1			240	248		
16	8,4	37,4	54,2	238	280	238	262		
17	11,0	39,9	49,1			238	258		
18	11,0	38,1	50,9	240	272	240	246		
19	11,0	39,9	49,1			238	258		

CONCENTRATIONS %				TEMPERATURES-LIMITES DE COMBUSTION					
ESSAI N°	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XXXII Mélange 4				{ 50 % cétène { 50 % dicyclopentadiène.					
1	0,7	64,0	35,3	270		néant	néant		
2	0,7	71,8	27,5	270		306	310		
3	1,0	32,5	66,5	270		néant	néant		
4	1,0	36,5	62,5	272		néant	néant		
5	1,0	40,3	58,7			282	304		
6	2,1	28,3	69,6	266		néant	néant		
7	2,1	30,4	67,5			266	290		
8	3,0	28,1	68,9	262		néant	néant		
9	3,0	29,9	67,1	264	292	276	280		
10	5,9	29,1	65,0	258	280	néant	néant		
11	5,9	30,9	63,2			258	274		
12	8,6	33,6	57,8	250	272	néant	néant		
13	8,6	35,4	56,0	250	276	254	272		
14	11,2	36,6	52,2	250	274	néant	néant		
15	11,2	38,7	50,1	252		252	272		
TABLEAU XXXIII Mélange 5				{ 25 % cétène { 75 % dicyclopentadiène					
1	0,8	75,7	23,5	264		néant	néant		
2	0,8	83,5	15,7	266		néant	néant		
3	1,3	63,5	35,2	268		néant	néant		
4	1,3	71,4	27,3			292	298		
5	1,3	79,2	19,5	270		282			
6	2,1	43,9	54,0	264		néant	néant		
7	2,1	47,5	50,4			288	294		
8	2,7	31,8	65,5	260	300	néant	néant		
9	2,7	33,8	63,5	260	300	néant	néant		
10	2,7	35,7	61,6			268	270		
11	4,7	31,1	64,2	260		néant	néant		
12	4,7	33,2	62,1			264	282		
13	8,1	33,7	58,2	266	290	néant	néant		
14	8,1	35,0	56,9	270	284	néant	néant		
15	8,1	37,4	54,5			280	288		
16	10,1	38,4	51,5	260		néant	néant	390	530
17	10,1	40,3	49,6	262	284	278	284		
18	10,1	42,2	47,7	258	300	276	290	390	504
19	12,2	40,9	46,9	260	286	néant	néant		
20	12,2	42,6	45,2			276	280		

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré

TABLEAU XXXVI Mélange 3				{		75 % décahydronaphtalène 25 % méthylnaphtalène			
1	1,9	63,2	34,9	272		néant	néant		
2	1,9	66,1	32,0			280	284		
3	2,6	41,6	55,8	266		néant	néant		
4	2,6	45,2	52,2	266		néant	néant		
5	2,6	47,4	50,0			282	286		
6	4,1	28,0	67,9	272		néant	néant		
7	4,1	29,8	66,1			266	282		
8	5,5	27,1	67,4	270		néant	néant		
9	5,5	29,1	65,4			264	278		
10	9,9	29,4	60,7	254	276	néant	néant		
11	9,9	33,0	57,1			262	280		
12	16,0	37,6	46,4	262	282	néant	néant		
13	16,0	40,9	43,1			256	282		
14	21,4	42,8	35,8	258	278	néant	néant		
15	21,4	44,3	34,3	256	280	256	270		
16	21,4	46,0	32,6	258	284	258	272		

TABLEAU XXXVII Mélange 4				{		50 % décahydronaphtalène 50 % méthylnaphtalène			
1	2,6	59,1	38,3	272		néant	néant		
2	2,6	66,7	30,7	274		néant	néant		
3	2,6	74,4	23,0	274		292			
4	4,3	38,9	56,8	278		néant	néant		
5	4,3	42,8	52,9	274	286	néant	néant		
6	4,3	46,4	49,3			268	278		
7	6,0	30,8	63,2	266		néant	néant	430	610
8	6,0	32,7	61,3			270	272		
9	6,0	34,6	59,4			260	278	410	580
10	6,8	28,9	64,3	268		néant	néant		
11	6,8	30,7	62,5			278	280		
12	6,8	34,4	58,8			266	282		
13	9,0	28,0	63,0	274	280	néant	néant		
14	9,0	29,7	61,3			264	278		
15	12,5	28,9	58,6	266	284	néant	néant		
16	12,5	32,3	55,2			270	282	380	540
17	13,4	28,4	58,2	268	282	néant	néant		
18	13,4	31,9	54,7	270	282	270	278		
19	17,3	33,7	49,0	268		néant	néant		
20	17,3	36,9	45,8	264	282	264	274		
21	21,9	41,4	37,0	266	282	néant	néant		
22	21,9	44,2	33,9	266	280	266	272		
23	23,8	43,1	33,1	264	288	néant	néant		
24	23,8	46,0	30,2	264	286	264	272		

ESSAI N ^o	CONCENTRATIONS %			TEMPÉRATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XXXVIII Mélange 5					{ 25 % décahydronaphtalène 50 % méthylnaphtalène				
1	7,2	63,4	29,4	280	320	néant	néant		
2	7,2	70,8	22,0	280		néant	néant		
3	7,2	81,8	11,0	278		néant	néant		
4	7,2	85,4	7,4			292			
5	11,2	36,5	52,3	284		néant	néant		
6	11,2	47,1	47,1	280		néant	néant		
7	11,2	60,7	28,1	272		néant	néant		
8	11,2	64,2	24,6	272		284	296		
9	13,6	35,0	51,4	278		néant	néant		
10	13,6	52,0	34,4	280		néant	néant		
11	13,6	55,6	30,8	276		288	292		
12	16,1	47,6	36,3	280		néant	néant		
13	16,1	49,1	34,8	276		278	284		
14	20,7	44,9	34,4	276		néant	néant		
15	20,7	46,4	32,9			278	280		
16	25,0	45,4	29,6	268		néant	néant		
17	25,0	48,3	26,7			274	282		
18	29,0	48,6	22,4	270		néant	néant		
19	29,0	51,3	19,7	266	284	266	274		
20	29,0	54,1	16,9	268	284	268	274		

TABLEAU XXXIX Mélange 6 { 10 % décahydronaphtalène
90 % méthylnaphtalène

1	9,6	79,6	10,8	284		néant	néant		
2	9,6	85,0	5,4	280		néant	néant		
3	20,0	42,0	38,0			néant	néant		605
4	20,0	48,4	31,6			néant	néant	390	562
5	20,0	53,0	37,0	290		néant	néant	380	528
6	20,0	67,3	12,7	280		néant	néant		
7	20,0	73,7	6,3	276		néant	néant		
8	31,2	55,2	13,6	280		néant	néant		
9	31,2	62,0	6,8	280		néant	néant		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XL Mélange 2 { 90 % cétène 10 % méthylnaphtalène									
1	0,6	48,4	51,0	260		néant	néant		380
2	0,6	52,3	47,1			266	278		
3	0,6	56,2	43,2			264	300		
4	0,6	60,0	39,4			248	310		366
5	0,8	30,5	68,7	264		néant	néant		
6	0,8	32,6	66,6			262	264		
7	1,5	24,5	74,0	258		néant	néant		
8	1,5	26,6	71,9			252	256		
9	1,5	28,3	70,2			252	266		
10	2,2	26,2	71,6	254	266	néant	néant		
11	2,2	28,3	69,5			248	258		
12	4,4	27,6	68,0	266		néant	néant		
13	4,4	29,3	66,3			248	250		
14	4,4	31,2	64,4			246	262		
15	7,5	32,3	60,2	260	270	néant	néant		
16	7,5	34,0	58,5	250	270	250	252		
17	7,5	35,7	56,8			246	254		
18	10,5	36,1	53,4	242	268	néant	néant		
19	10,5	38,0	51,5	238	272	238	262	380	508
20	10,5	45,0	44,5			240	268	380	480
21	10,5	50,0	39,5				280		370
TABLEAU XLI Mélange 3 { 75 % cétène 25 % méthylnaphtalène									
1	0,7	48,3	51,0	276		néant	néant		
2	0,7	52,2	47,1	276		292	298		
3	1,0	30,7	68,3	266		néant	néant		
4	1,0	32,6	66,4			266	282		
5	1,0	34,5	64,5			262	292		
6	1,6	25,5	72,9	262		néant	néant		
7	1,6	27,4	71,0			254	262		
8	2,9	26,1	71,0	266		néant	néant		
9	2,9	27,9	69,2			252	266		
10	4,9	25,6	69,5	256		néant	néant		
11	4,9	27,6	67,5	252	276	252	258		
12	4,9	29,5	65,5	248	280	248	266		
13	6,4	27,1	66,5	250		néant	néant		
14	6,4	28,8	64,8	246	274	246	254		
15	8,0	30,7	61,3	242	276	néant	néant		
16	8,0	31,8	60,2	248	280	248	260		
17	8,0	33,7	58,3			244	266		
18	10,6	32,9	56,5	240	280	néant	néant		
19	10,6	34,6	54,8			244	260		
20	15,8	37,6	46,6	248	270	néant	néant	430	480
21	15,8	40,9	43,3	238	280	238	266	430	476

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XLII Mélange 4 { 50 % cétène 50 % méthylnaphtalène									
1	0,9	56,0	43,1	270		néant	néant		
2	0,9	59,8	39,3			274	284		
3	0,9	63,8	35,3			274	288		
4	1,4	32,4	66,2	274		néant	néant		
5	1,4	34,3	64,3			276	278		430
6	1,4	36,3	62,3			276	286		
7	1,4	38,2	60,4			268	290		430
8	2,4	24,4	73,2	270		néant	néant		
9	2,4	26,2	71,4			258	264		
10	5,6	25,4	69,0	260		néant	néant		
11	5,6	27,2	67,2	252	280	252	262		
12	7,7	26,8	65,5	266	280	néant	néant		
13	7,7	28,4	63,9	260	280	260	262		
14	7,7	30,3	62,0			258	270		
15	12,2	30,6	57,2	266	278	néant	néant		
16	12,2	32,3	55,5			256	266		
17	15,7	34,2	50,1	268		néant	néant	430	496
18	15,7	35,9	48,4			262	268		
19	15,7	36,5	47,8			256	272	420	474
TABLEAU XLIII Mélange 5 { 25 % cétène 75 % méthylnaphtalène.									
1	1,3	67,5	31,2	278		néant	néant		
2	1,3	72,5	26,8	278		néant	néant		
3	1,3	75,3	23,4	280		300	304		
4	2,8	37,5	59,7	276		néant	néant		
5	2,8	39,4	57,8	276		néant	néant		
6	2,8	41,2	56,0			274	278		
7	3,8	33,4	62,8	274		néant	néant		
8	3,8	35,4	60,8			272	282		
9	6,7	28,8	64,5	274		néant	néant		
10	6,7	30,8	62,5			274	276		
11	10,6	29,2	60,2	274		néant	néant		
12	10,6	31,0	58,4			278	282		
13	10,6	32,8	56,6			276	282		
14	16,0	31,0	53,0	274		néant	néant		
15	16,0	32,7	51,3			266	268	420	516
16	16,0	34,5	49,5			266	270		
17	16,0	37,6	46,4			254	270	420	508

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPÉRATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU XLIV Mélange 6 { 10 % cétène 90 % méthylnaphtalène									
1	3,9	89,6	26,5	284		néant	néant		
2	6,1	67,9	26,0	280		néant	néant		
3	8,4	73,4	18,2	284		néant	néant		
4	8,4	77,2	14,4			296	300		
5	9,6	65,3	25,1	280		néant	néant		
6	9,6	69,0	21,4			296	302		
7	9,6	72,5	17,9			300	302		
8	11,6	57,0	31,4	278		néant	néant		
9	11,6	60,5	27,9			282	288		
10	11,6	61,0	24,4			282	290		
11	14,5	55,0	30,5	280		néant	néant		
12	14,5	56,6	28,9	278		néant	néant		
13	14,5	58,4	27,1			280	286		
14	17,0	55,0	28,0	274		néant	néant		
15	17,0	56,5	26,5			278	282		
TABLEAU XLV Mélange 2 { 75 % décahydronaphtalène 25 % isooctane									
1	2,1	60,1	37,8	272		néant	néant		
2	2,1	63,3	34,6			276	284		
3	2,1	66,0	31,9			274			
4	2,8	41,0	56,2	262		néant	néant		
5	2,8	44,2	53,0			268	272		
6	3,3	30,4	66,3	266		néant	néant		
7	3,3	33,0	63,7			264	276		
8	5,6	25,2	69,2	260		néant	néant		
9	5,6	27,7	66,7	260		270	274		
10	5,6	32,1	62,3			262	280		
11	7,9	22,6	69,5	262		néant	néant		
12	7,9	25,7	65,4			264	280		
13	10,4	24,9	64,7	262	282	néant	néant		
14	10,4	28,0	61,6			268	274		
15	10,4	34,4	55,2			258	278		
16	13,0	34,9	52,1	260	282	néant	néant		
17	13,0	37,5	49,5			262	280		
18	17,5	36,1	46,4			néant	néant		
19	17,5	40,6	41,9	260	280	néant	néant		
20	17,5	44,4	38,1			258	278		
21	21,1	44,2	31,7			néant	néant		
22	21,1	46,8	32,1			258	262		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré

TABLEAU XLVI Mélange 3 { 50 % décahydronaphtalène
50 % isooctane

1	2, 8	64, 6	32, 6	270		néant	néant		
2	2, 8	67, 8	29, 4	266		280	284		
3	2, 8	72, 0	25, 2			266	288		
4	3, 4	48, 1	48, 5	272		néant	néant		
5	3, 4	50, 9	45, 7			266	280		
6	5, 7	30, 9	63, 4	268		néant	néant		
7	5, 7	33, 2	61, 1			264	278		
8	8, 2	26, 6	65, 2			néant	néant		
9	8, 2	29, 2	62, 6			266	270		
10	8, 2	34, 9	56, 9			264	278		
11	12, 4	27, 7	59, 9	266	284	néant	néant		
12	12, 4	31, 3	56, 3			262	274		
13	16, 0	33, 0	51, 0	266	272	néant	néant		
14	16, 0	36, 3	47, 7			266	280		
15	19, 3	35, 6	45, 1	268	284	néant	néant		
16	19, 3	38, 5	42, 2	268		néant	néant		
17	19, 3	41, 8	38, 9			262	274		
18	26, 2	44, 6	29, 2			néant	néant		
19	26, 2	48, 1	25, 7	262	280	néant	néant		
20	26, 2	50, 4	23, 4			264	270		

TABLEAU XLVII Mélange 4 { 25 % décahydronaphtalène
75 % isooctane

1	5, 3	62, 2	32, 5			néant	néant		
2	5, 3	64, 9	29, 8			278	288		
3	6, 7	49, 6	43, 7			néant	néant		
4	6, 7	52, 0	41, 3			270	280		
5	8, 8	29, 8	51, 4			néant	néant		
6	8, 8	43, 8	41, 4			néant	néant		
7	8, 8	46, 1	45, 1			264	278		
8	11, 1	39, 7	49, 2			néant	néant		
9	11, 1	43, 3	45, 6			266	280		
10	11, 1	46, 0	42, 9			260	278		
11	14, 5	38, 0	47, 5			néant	néant		
12	14, 5	41, 4	44, 1			260	274		
13	19, 4	32, 1	48, 5			néant	néant		
14	19, 4	37, 4	43, 2	266	286	néant	néant		
15	19, 4	42, 2	38, 4	264	280	264	272		
16	19, 4	45, 6	35, 0	262	290	262	282		
17	24, 7	47, 2	28, 1	264	280	néant	néant		
18	24, 7	49, 6	25, 7			262	274		

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré

TABLEAU XLVIII Mélange 5									
								10 %	décahydronaphtalène
								90 %	isooctane
1	12, 1	67, 5	20, 4				néant	néant	
2	12, 1	70, 8	17, 1				280	288	
3	14, 0	61, 5	24, 5				néant	néant	
4	14, 0	63, 8	22, 2				272	278	
5	15, 6	57, 6	26, 8				néant	néant	
6	15, 6	61, 2	23, 2				272	276	
7	15, 6	64, 3	20, 1				268	282	
8	20, 2	50, 0	29, 8				néant	néant	
9	20, 2	52, 3	27, 5				262	278	
10	23, 8	47, 0	29, 2	267	282		néant	néant	
11	23, 8	49, 3	26, 9	264	282		264	270	
12	29, 1	42, 7	28, 2	272	276		néant	néant	
13	29, 1	47, 6	23, 1	268	276		néant	néant	
14	29, 1	51, 3	19, 6				270	274	
15	29, 1	54, 4	16, 5				266	278	

TABLEAU XLIX Mélange 2									
								75 %	cétène
								25 %	isooctane
1	0, 5	60, 5	39, 0	290			néant	néant	
2	0, 5	62, 3	37, 2				284	286	
3	0, 5	64, 1	35, 4				276	290	
4	0, 8	36, 1	63, 1	274			néant	néant	
5	0, 8	38, 0	61, 2				276	280	
6	1, 4	26, 5	72, 1	270			néant	néant	
7	1, 4	28, 6	70, 0				276	280	
8	1, 4	30, 0	68, 6				266	284	
9	2, 7	26, 4	70, 9	270			néant	néant	
10	2, 7	27, 8	69, 5				266	280	
11	5, 0	28, 2	66, 8	266	274		néant	néant	
12	5, 0	30, 0	65, 0				266	272	
13	8, 2	31, 0	60, 8	260			néant	néant	
14	8, 2	32, 8	59, 0	260	274		néant	néant	
15	8, 2	34, 7	57, 1				260	280	
16	11, 4	37, 4	51, 2	258	280		néant	néant	
17	11, 4	39, 6	49, 0				252	272	

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION						
	N°	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
					Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
TABLEAU L Mélange 3 { 50 % cétène 50 % isoocane										
1	0,9	51,9	47,2	280		néant	néant			
2	0,9	54,1	45,0	280		néant	néant			
3	0,9	56,4	42,7			284	290			
4	1,4	33,3	65,3	270		néant	néant			
5	1,4	35,5	63,1			276	280			
6	2,1	28,5	69,4	276		néant	néant			
7	2,1	31,3	67,6			266	284			
8	2,1	32,3	65,3	266	290	266	282			
9	2,1	34,1	63,8			260	292			490
10	3,2	26,3	70,6	270		néant	néant			
11	3,2	28,0	68,8			262	266			
12	3,2	29,8	67,0			254	284			
13	5,7	31,1	63,2	258	274	néant	néant			
14	5,7	33,0	61,3	262	280	262	268			
15	7,5	33,8	58,7	248	274	néant	néant			
16	7,5	36,0	56,5	246	280	246	268			
17	9,9	37,2	52,9			néant	néant			
18	9,9	39,0	51,1	246	280	246	260			
19	13,3	42,2	44,5	250	270	néant	néant			
20	13,3	45,7	41,0	242	280	242	256			
21	13,3	49,1	37,6			240	264			
TABLEAU LI Mélange 4 { 25 % cétène 75 % isoocane										
1	1,8	49,1	49,1			néant	néant			
2	1,8	51,3	46,9			288	290			
3	1,8	53,5	44,7			284	294			
4	2,6	32,1	65,3			néant	néant			
5	2,6	33,9	63,5			276	282			
6	3,2	29,8	67,0			néant	néant			
7	3,2	31,8	65,0			266	268			
8	3,2	35,6	61,2			262	274			
9	4,8	28,7	66,5	276		néant	néant			
10	4,8	30,5	64,7			268	274			
11	5,7	28,9	65,4	276		néant	néant			
12	5,7	30,8	63,5			260	268			
13	7,4	32,7	59,9			néant	néant			
14	7,4	34,5	58,1			260	268			
15	7,4	36,3	56,3			260	274			
16	9,1	35,0	55,9	256	274	néant	néant			
17	9,1	37,0	53,9	258	274	258	260			
18	9,1	39,2	51,7	258	280	258	270			
19	11,6	37,1	51,3	256	268	néant	néant			
20	11,6	38,9	49,5			néant	néant			
21	11,6	40,7	47,7	256	278	256	272			

ESSAI	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O-	N-	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat.	Oxydat.	Inflamm.	Inflamm.	Oxydat.	Inflamm.
				début	fin	T1	T2	début	T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU LII Mélange 5 $\left\{ \begin{array}{l} 10 \% \text{ cétène} \\ 90 \% \text{ isooctane} \end{array} \right.$									
1	1, 1	51, 7	40, 9			néant	néant		
2	4, 4	57, 0	38, 6			néant	néant		
3	4, 4	59, 3	36, 3			288	294		
4	5, 7	42, 1	52, 2			néant	néant		
5	5, 7	44, 3	50, 0			280	288		
6	6, 6	35, 1	58, 3			néant	néant		
7	6, 6	37, 3	56, 1			278	280		
8	6, 6	39, 4	54, 0			274	284		
9	7, 9	34, 6	57, 2			néant	néant		
10	7, 9	36, 8	55, 3			272	280		
11	9, 1	37, 9	52, 7	264	274	néant	néant		
12	9, 4	39, 7	50, 9	270	280	270	274		
13	9, 4	41, 6	49, 0			268	280		
14	12, 1	42, 2	45, 7	264	280	néant	néant		
15	12, 1	41, 1	43, 8	264	280	néant	néant		
16	12, 1	46, 1	41, 8	262	278	262	268		
TABLEAU LIII Mélange 2 $\left\{ \begin{array}{l} 75 \% \text{ cétène} \\ 25 \% \text{ dipentène} \end{array} \right.$									
1	0, 6	51, 3	48, 1	290		néant	néant		
2	0, 6	53, 5	45, 9	290		néant	néant		
3	0, 6	55, 8	43, 6			282	284		
4	0, 9	31, 9	67, 2	280		néant	néant		
5	0, 9	34, 1	65, 0			276	282		
6	1, 4	26, 7	71, 9	274		néant	néant		
7	1, 4	28, 2	70, 4			276	282		
8	1, 4	32, 4	66, 2			268	280		
9	2, 4	26, 3	71, 2	270		néant	néant		
10	2, 4	27, 9	69, 7			266	280		
11	4, 1	26, 4	69, 5	260		néant	néant		
12	4, 1	28, 2	67, 7			266	276		
13	6, 9	31, 1	62, 0	262	272	néant	néant		
14	6, 9	32, 5	60, 6			272	276		
15	10, 8	37, 3	51, 9	260	280	néant	néant		
16	10, 8	39, 5	49, 7	260	280	260	276		
17	10, 8	43, 8	45, 4			258	280		
18	14, 0	40, 9	45, 1	260	276	néant	néant		
19	14, 0	42, 2	43, 8	258	276	258	264		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPERATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O²	N²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU LIV Mélange 3 } 50 % cétène 50 % dipentène									
1	0,7	60,0	39,3	280		néant	néant		
2	0,7	67,9	31,4			272			
3	1,2	30,7	68,1	280		néant	néant		
4	1,2	32,6	66,2			266	274		
5	1,2	40,3	58,5			264	284		
6	2,8	26,1	71,1	280		néant	néant		
7	2,8	28,0	69,2			262	264	480	650
8	2,8	35,6	61,6						430
9	5,0	27,5	67,5	262	270	néant	néant		
10	5,0	29,3	65,7			258	264		
11	5,0	38,3	56,7			252	274		
12	6,8	32,5	60,7	262	270	néant	néant		
13	6,8	34,3	58,9			252	274		
14	8,6	35,5	55,9	260	280	néant	néant		
15	8,6	37,2	54,2	256	280	256	270		
16	14,7	43,1	42,2			néant	néant		
17	14,7	45,2	40,1			252	260		
18	23,4	49,3	27,3	252	270	néant	néant		
19	23,4	52,4	24,2			248	264		
TABLEAU LV Mélange 4 } 25 % cétène 75 % dipentène									
1	1,3	52,0	46,7	280		néant	néant		
2	1,3	55,5	43,2	276		290	292		
3	1,3	67,5	31,2			278	néant		
4	2,0	37,7	60,3	276		néant	néant		
5	2,0	39,2	58,8	270		néant	néant		
6	2,0	41,1	56,9			276	282		
7	3,6	28,2	68,2	270		néant	néant		
8	3,6	29,9	66,5			néant	néant		
9	4,5	27,5	68,0	260		néant	néant		
10	4,5	29,2	66,3			268	282		
11	5,4	27,2	67,4	270		néant	néant		
12	5,4	29,0	65,6			266	282		
13	7,3	30,8	61,9	266	276	néant	néant		
14	13,7	40,7	45,6	264	276	néant	néant		
15	13,7	42,4	43,9			260	272		
16	17,9	42,5	39,6	260	280	néant	néant		
17	17,9	45,7	36,4			256	274		

ESSAI N°	CONCENTRATIONS %			TEMPÉRATURES LIMITES DE COMBUSTION					
	MÉLANGE	O ²	N ²	PREMIER MÉCANISME				SECOND MÉCANISME	
				Oxydat. début	Oxydat. fin	Inflamm. T1	Inflamm. T2	Oxydat. début	Inflamm. T3
				degré	degré	degré	degré	degré	degré
TABLEAU LVI Mélange 5 { 10 % cétène 90 % dipentène									
1	2, 7	43, 4	53, 9	280		néant	néant	410	480
2	2, 7	47, 2	50, 1	280		néant	néant	400	440
3	2, 7	51, 1	46, 2	276		282			
4	3, 1	33, 4	63, 5	270		néant	néant		
5	3, 1	35, 2	61, 7			274	280		
6	5, 9	28, 6	65, 5	270		néant	néant		
7	5, 9	30, 5	63, 6			276	278		
8	5, 9	32, 4	61, 7			274	282		
9	5, 9	41, 7	52, 4			268	282		380
10	7, 8	32, 5	59, 7	264		néant	néant		
11	7, 8	34, 6	57, 6			264	288		
12	9, 2	35, 5	55, 3	270		néant	néant		
13	9, 2	37, 3	53, 5			264	278		
14	13, 7	40, 7	45, 6	264	276	néant	néant		
15	13, 7	42, 4	43, 9			260	272		
16	17, 9	42, 5	39, 6	260	280	néant	néant		
17	17, 9	45, 7	36, 4			256	274		

N.-B. — L'absence d'un nombre, dans l'une des colonnes T₁ ou T₂, indique que l'explosion du tube à combustion ou le danger d'explosion, par suite de la violence des inflammations, ne nous a pas permis de mesurer les deux températures limites.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] FOWTIS. — *SAE Journal*, **42**, 161 (1938).
RICARD. — *Ann. Comb. Liq.*, **13**, 991 (1938).
- [2] BOERLAGE et VAN DYCK. — *Institution of Automobile Engineers* (1935).
- [3] KAULIN. — *Tech. Physics, of the URSS*, **VIII**, 1 (1936).
- [4] CLERGET. — *C. R.*, **196**, 1645 (1933).
AUBERT, CLERGET et DUCHÊNE. — *C. R.*, **199**, 1577 (1934).
- [5] PHILIPPOVICH. — *Zeit. Elektro.*, **42**, 472 (1936).
- [6] BOERLAGE et BROEZE. — *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1229 (1936).
- [7] BOERLAGE. — *Journées Techniques Aéro.* (1936).
- [8] OSTWALD. — *Brennstoff*, **14**, 349 (1933).
JACQUET. — *Ann. Comb. Liq.*, **8**, 339 (1933).
- [9] SCHWARTZER. — *Automotive. Ind.*, 533 (1938).
- [10] AUBERT et DUCHÊNE. — *C. R.*, **192**, 1633 (1931).
PRETTRE, LAFFITTE et DUMANOIS. — *C. R.*, **191**, 414 (1930).
- [11] DUMANOIS. — *Techn. Pétrole*, **39**, 83 (1937).
- [12] BOERLAGE et BROEZE. — *SAE Journal*, **30**, 283 (1932).
- [13] CLERGET. — *C. R.*, **204**, 658 (1937).
- [14] WEBER. — *Ole u. Kohle*, 879 (1938).
- [15] MAC GREGOR. — *SAE Journal*, **38**, 217 (1936).
- [16] EVERET. — *The Anglo-persian Oil Co Britannic House Finsburg Circus London*, E. C. 2 (1934).
- [17] KREULEN. — *J. Inst. Petrol.*, **23**, 253 (1937).
- [18] MARDER. — *Ole u. Kohle*, **11**, 923 (1935).
HEINZE, HOPF. — *Brennstoff*, **17**, 441 (1936).
MARDER et HEINZE. — *Brennstoff*, **16**, 286 (1935).
- [19] SCHWEITZER. — *Journées soc., Am., à Rochester Ols* (1937).
MAC GREGOR. — *Nat. Petrol. New.*, **29**, 3, 56 (1937).
- [20] PRETTRE. — *Mécanique*, **21**, 220 (1937).
- [21] ESTRADÈRE. — *Publ. Scient. Min. Air*, 101 (1934); 49 (1937).
- [22] MAILLARD. — *C. R.*, **205**, 673 (1937).
- [23] MALLARD et LE CHATELIER. — *Recherches expérimentales et théoriques sur la comb. mél. gaz. explosifs*, 1 vol., Paris (1883).
- [24] DIXON et COWARD. — *J. Chem. Soc.*, **95**, 514 (1909).
- [25] EDGARD et DYKSTRA. — *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 509 (1934).
- [26] PRETTRE. — *Thèse*, Paris (1931).
Ann. Comb. Liq., **6**, 269, 533 (1931).
- [27] PRETTRE. — *Ann. Comb. Liq.*, **4**, 669 (1936).
- [28] TOWNEND. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 141**, 484 (1933).

- [29] AMIEL. — *Thèse*, Paris (1933).
- [30] QUANQUIN. — *Thèse*, Paris (1931).
- [31] WELLARD. — *Thèse*, Paris (1935).
- [32] SEMENOFF. — *Chem. Kinetics and Chain Reactions*, Oxford at the Clarendon Press (1935).
- [33] PRETTRE. — *Act. Scient. et Ind.*, 425, 428, HERMANN et Cie, Paris (1935).
- [34] SADOWNIKOW. — *Phys. Zts. Sowjetunion*, **4**, 743 (1933).
KOWALSKI, SADOWNIKOW et TSCHIRKOW. — *Phys. Zts. Sowjetunion*, **1**, 451 (1932).
- [35] SEMENOFF. — *Phys. Zts. Sowjetunion*, **1**, 546, 601 (1932).
Acta Physicoch. URSS, **1**, 113, (1934).
- [36] BONE et ALLUM. — *Proc. Roy. Soc.*, **134 A**, 578 (1932).
- [37] PEASE et CHESEBRO. — *Proc. Nat. Act. Sc.*, **14**, 472 (1928).
FORT et HINSELWOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 129**, 284 (1930).
- [38] TOWNEND. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 881**, 154, 95 (1938).
- [39] NEUMANN et SERBINOW. — *Phys. Zeit. URSS*, **1**, **4**, 536 (1932).
NEUMANN et EGOROW. — *Phys. Zeit. URSS*, **1**, **5**, 700 (1932).
ANDREJEW et NEUMANN. — *Phys. Zeit. URSS*, **4**, **1**, 14 (1933).
NEUMANN et SERBINOW. — *Phys. Zeit. URSS*, **4**, **3**, 433 (1933).
- [40] KOPP, KOWALSKI et SAGULIN. — *Zts. Phys. Chem.*, **6**, **B**, 307 (1930).
- [41] SMITH. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 174**, 956, 110 (1940).
- [42] VAIDYA. — *A Spectroscopic Investigation of Hydrocarbons Flammes*, Ph D (1939).
- [43] NORRISH. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 150**, 869, 36 (1935).
- [44] BACKSTROM. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1460 (1927).
Trans. Farad. Soc., **24**, 601 (1928).
Zts. Phys. Chem., **25 B**, 122 (1934).
BACKSTROM et BEATTY. — *J. Phys. Chem.*, **35**, 2530 (1931).
- [45] HINSELWOOD et FORT. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 127**, 211 (1930).
- [46] AMIEL. — *C. R.*, **202**, I, 1509 (1936).
- [47] BURGOYNE. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 161**, 904, 48 (1937).
A 171, 946, 421 (1939).
A 174, 958, 394 (1940).
- [48] PRETTRE. — *Acta Physicoch. URSS*, **IX**, 3, 4 (1938).
- [49] NEUMANN. — *Nature*, **135**, 655 (1935).
- [50] TOWNEND. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 143**, 168 (1933).
A 145, 113 (1934).
- [51] PRETTRE. — *Ann. Comb. Liq.*, **7**, **II**, 699 (1937).
- [52] KANE et TOWNEND. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 160**, 901, 174 (1937).
- [53] BEATTY et EDGAR. — *J. Am. Soc.*, **56**, 107 (1934).
56, 102 (1934).
- [54] UBBELOHDE. — *Soc. of Petroleum, Oxford University Press*, 2937.
- [55] UBBELOHDE. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 876**, 152, 354 (1935).
- [56] PEASE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1839. (1929).
- [57] JOST et ROHRMANN. — *Zeit. Elect. Phys. Chem.*, **42**, 488 (1936).
POPE et DYKSTRA. — *J. Am. Soc.*, **51**, 1875, 2203, 2213 (1929).
- [58] BURGOYNE, TANG et NEWITS. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 174**, 958, 379 (1940).
- [59] TOWNEND et MCCORMAC. — *J. Chem. Soc.*, 238 (1938).
- [60] PIDGEON et EGERTON. — *J. Chem. Soc.*, 661, 676 (1932).
- [61] PRETTRE. — *C. R.*, **207**, 532, 576 (1938).

- [62] STEACIE et PLEWES. — *Proc. Roy. Soc.*, **147**, 583 (1934).
- [63] UBBELOHDE. — *Zeit. Elect.*, **42**, 468, (1936).
- [64] NEUMANN. — *Nature*, **133**, 105 (1934).
- [65] NEUMANN. — *Acta Physicoch. URSS*, **4**, 575 (1936); **6**, 279 (1937).
J. Phys. Chem., **B 33**, 349 (1936).
- [66] PRETTRE. — *Ann. Com. Liq.*, **11**, 669 (1936); **12**, 411 (1937).
- [67] DUMANOIS. — *Ann. Com. Liq.*, **3**, 761 (1928).
- [68] BEATTY et EDGAR. — *J. Am. Soc.*, **56**, 102 (1934).
- [69] MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN. — *Ann. Chem.*, **15**, 309 (1931).
- [70] PRETTRE. — *C. R.*, **202**, 954, 1176 (1936).
- [71] PLISOFF. — *Bul. Soc. Chim.*, **5**, **3**, 425, 1274 (1936).
- [72] SOKOLIK. — *Acta Physicoch. URSS*, **IX**, **3**, 593 (1938).
- [73] NEUMANN. — *Ann. Comb. Liq*, **12**, 1011 (1937).
- [74] HARRIS et EGERTON. — *Proc Roy. Soc.*, **A 168**, 932, 1 (1938).
HARRIS. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 173**, 952, 126 (1939).
- [75] NEUMANN et TUTAKIN. — *Acta Physicoch. URSS*, **IX**, **6**, 862 (1938).
- [76] EMÉLÉUS. — *J. Chem. Soc.*, 2948 (1926).
- [77] PRETTRE. — *L'inflammation en milieu gazeux*, Act. Sci. Ind., Hermann et C^o, 105 (1934).
- [78] NEUMANN. — *C. R. de URSS*, **IV (XIII)**, 3 (107), 127 (1936).
- [79] PRETTRE. — *Centre d'étude thermique*, 10^e séance (1938).
- [80] LEWIS. — *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 551 (1937).
LEWIS et VON ELBE. — *J. Am. Chem.*, **59**, 976 (1937).
- [81] BERL et WINNACKER. — *Zeit. Phys. Chem.*, **A 145**, 161 (1929).
STEACIE et PLEWES. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 146**, 857, 583 (1934).
- [82] MASSON et HAMILTON. — *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1335 (1927); **21**, 544 (1929).
- [83] HARTNER, SEBERICH et HORN. — *Brennstoff*, **14**, 141 (1933).
- [84] BOUCHARD. — *SAE Journal*, **41**, 515 (1937).
- [85] RASSWEILLER et WITHROW. — *SAE Journal*, **42**, 188 (1938).
- [86] BRIAND. — *Ann. Comb. Liq.*, **10**, 1129 (1935).
BRETON. — *Ann. Comb. Liq.*, **11**, 487 (1936).
HOWEN. — *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 445 (1937).
MONDAIN-MONVAL et WELLARD. — *Ann. Comb. Liq.*, **12**, 1182 (1937).
- [87] EGERTON et GATES. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 114**, 137 (1925); **A 116**, 526 (1927).
- [88] DUMANOIS et LAFFITTE. — *C. R.*, **186**, 146 (1928).
- [89] BOERLAGE et BROEZE. — *Engineering*, Mars 5 (1937).
- [90] DUMANOIS. — *C. R.*, **197**, 393 (1933).
- [91] RASSWEILLER et WITHROW. — *Fuel in Science and Praticce*, 472 (1931).
Ind. Eng. Chem., **24**, 528 (1936); **25**, 923, 1359 (1933); **26**, 1257 (1934).
- [92] DUMANOIS, MONDAIN-MONVAL. — *C. R.*, **192**, 1158 (1931).
- [93] EGERTON, SMITH et UBBELOHDE. — *Trans. Roy., Soc., London*, **A 234**, 433 (1935).
- [91] LOVEL, CAMPBELL et BOYD. — *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1107 (1933); **26**, 475, 1105 (1934).
- [95] GARNER et WILKINSON. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **51**, 265 (1933).
GARNER et EVANS. — *J. Petroleum Technologist*, **751** (1932).
- [96] SOKOLIK et VOÏNOV. — *Techn. Phys. URSS*, **IV**, 8 (1937).

- [97] HOFMANN, LANG et SCHMITH. — *Brennstoff*, **13**, 161 (1932).
- [98] HOMES et NASH. — *Nature*, **276**, 639 (1929).
HOFFMANN, LANG et SCHMITH. — *Brennstoff*, **14**, 103 (1933).
- [99] LOVEL, CAMPBELL et BOYD. — *SAE Journal*, **26**, 163 (1930).
- [100] NEUMANN. — *Angew. Chem.*, **50**, 225, (1937).
- [101] KARDE. — *Automobile Techn.*, **39**, 501 (1936).
- [102] DUMANOIS. — *C. R.*, **196**, 1003 (1933).
- [103] BONNIER. — *Ann. Comb. Liq.*, **9**, 1, 39 (1934).
- [104] HUBNER et MURPHY. — *North. Petrol. New*, **27**, 33, 24 (1935).
- [105] FREYER et MEYER. — *Zts. Phys. Chem.*, **11**, 28 (1893).
MEYER. — *Ber. deut. Chem. Gesel.*, **26**, 429 (1893).
MEYER et MUNCH. — *Ber. deut. Chem. Gesel.*, **26**, 2421 (1893).
MEYER et RAUM. — *Ber. deut. Chem. Gesel.*, **28**, 2904 (1894).
- [106] EMICH. — *Mon. Hef. Chem.*, **21**, 1061 (1900).
- [107] BRUCKNER et SCHÔNEBERGER. — *Brennstoff*, **16**, 290 (1935).
PEASE. — *J. Am. Soc.*, **5**, 2296 (1935).
- [108] PERKIN. — *J. Chem. Soc.*, **41**, 363 (1882).
- [109] TURPIN. — *British Assoc. Report* (1890).
- [110] GILLE, MARDLES et TETT. — *Trans. Far. Soc.*, **24**, 574 (1928).
- [111] KRUBER et SCHADE. — *Brennstoff*, **15**, 404 (1934).
- [112] PYHALA. — *Petroleum*, **30**, 29, 1 (1934).
- [113] COSCIUG. — *Ann. Soc. Un. Jussy*, **24**, 1, 97 (1938).
- [114] BARCHEWITZ. — *C. R.*, **208**, 1991 (1939).
- [115] LAMBERT et LECOMTE. — *Ann. Comb. Liq.*, **9**, **II**, 979 (1934).
- [116] CASTIGLIONI. — *Gaz. Chim. Ital.*, **64**, 465 (1934).
TEIKICHI YAMADA. — *Chem. Abs.*, 4363 (1936).
- [117] RINKA et SHINSE. — *Sc. Papers*, **15**, 251 (1931).
- [118] TSHERNOSHUKOW. — *Central*, **II**, 2775, 1816 (1933); **II**, 3873 (1935).
- [119] FRANCIS. — *J. Chem. Ind. London*, **52**, 926 (1933).
- [120] WEGER. — *Ber. deut. Chem. Gesel.*, **36**, 1, 312 (1903).
MOUREU. — *Ann. Comb. Liq.*, **2**, 233 (1927).
- [121] HOCK. — *Ber. deut. Chem. Gesel.*, **66 B**, 61 (1933).
Brennstoff, **14**, 106 (1933).
HARTMANN. — *Helv. Chem. Acta.*, **15**, 1390, 2 (1932).
- [122] TEIKISCHI YAMADA. — *J. Soc. Ind. Japan.*, 39 (1936).
- [123] STANLEY. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **51**, 147 (1932).
- [124] HOFMANN. — *Brennstoff*, **14**, 326 (1933).
- [125] JONES et WOOTTON. — *J. Chem. Soc.*, 1146, 91 (1907).
TAMMANN. — *Frdl.*, **5**, 40 (1897).
- [126] MEIGS. — *Central*, **I**, 1713 (1926).
HARRY GIBBS. — *Central*, **II**, 1585 (1926).
PRIORR. — *Central*, **I**, 2471 (1929).
- [127] TSHERNOSHUKOW et KREIN. — *Petrol. Ind.*, 242 (1932).
Chem. J. Ser. B, 251 (1935).
- [128] AFFERNI. — *Ann. Chem. Appl.*, **27**, 366 (1937).
- [129] ARDITTI. — *C. R.* **195**, **II**, 136 (1932); **211**, **II**, 395 (1935).
- [130] MICHAÏLOVA et NEUMANN. — *Chem. J. Ser.*, **6**, 821 (1936).

- [131] BROOKS. — *Central*, **II**, 1054 (1910).
 - [132] DUPONT. — *Bull. Ins. Pin*, 101 (1929).
 - [133] BLUMANN. — *Ber. deut. Chem. Gesel.*, **47**, 2623 (1914).
NAVES. — *Les Parfums de France*, **10**, 225 (1932).
 - [134] KRUBER. — *Brennstoff*, **13**, 187 (1932).
KETTERMY. — *Physics*, **4**, 39 (1933).
 - [135] KISTIAKOWSKY. — *J. Phys. Chem.*, **5**, 682 (1937).
 - [136] KRONSTEIN. — *Ber. deut. Chem. Gesel.*, **35**, 4152 (1902).
STAUNDIGER. — *Liebigs Ann.*, **447**, 110 (1926).
 - [137] MAMAN. — *C. R.*, **205**, 319 (1937).
 - [138] PAILLARD et BRINER. — *Chem. Helv. Acta*, **21**, 95 (1938).
 - [139] MICHAÏLOVA et NEUMANN. — *C. R. URSS*, **II**, **XI**, 4 (1936).
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ANALYSE SPECTROCHIMIQUE, CAS PARTICULIER DES SPECTRES DE FLAMME

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

L. MEUNIER, G. DÉJARDIN,

M. PRETTRE.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le Doyen :

L'Assesseur,

H. CARDOT

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 14 Novembre 1940.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. LIRONDELLE

